

1/19/1

004803288

WPI Acc No: 1986-306629/198647

XRAM Acc No: C86-132743

New and known 5-amino-pyrazole derivs. - useful as
insecticides, acaricides and nematocides

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: BECKER B; BEHRENZ W; GEHRING R; HOMEYER B; JENSENKORT U;
SCHALINER O; STETTER J; WROBLOWSKY H J

Number of Countries: 020 Number of Patents: 018

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 201852	A	19861120	EP 86106208	A	19860506	198647 B
DE 3602728	A	19861120	DE 3602728	A	19860130	198648
AU 8657368	A	19861120				198702
JP 61268671	A	19861128	JP 86109714	A	19860515	198702
DK 8602298	A	19861118				198707
BR 8602225	A	19870113				198708
ZA 8603646	A	19861110	ZA 863646	A	19860516	198712
ES 8703843	A	19870516	ES 555053	A	19860516	198725
DD 248272	A	19870805				198751
HU 44239	T	19880229				198813
US 4804675	A	19890214	US 86858475	A	19860430	198909
EP 201852	B	19900816				199033
US 4945165	A	19900731	US 89384188	A	19890721	199033
DE 3673448	G	19900920				199039
CA 1296732	C	19920303				199215
JP 94062579	B2	19940817	JP 86109714	A	19860515	199431
JP 7070077	A	19950314	JP 86109714	A	19860515	199519
			JP 9444731	A	19860515	
JP 95080856	B2	19950830	JP 86109714	A	19860515	199539
			JP 9444731	A	19860515	

Priority Applications (No Type Date): DE 3602728 A 19860130; DE 3517843 A
19850517; DE 3717843 A 19850517

Cited Patents: A3...8843; EP 154115; EP 17066; EP 5240; EP 9634; No-SR.Pub

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 201852 A G 144

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

EP 201852 B

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

JP 94062579 B2 90 C07D-231/44 Based on patent JP 61268671

JP 7070077 A 135 C07D-231/38 Div ex application JP 86109714

JP 95080856 B2 135 C07D-231/38 Div ex application JP 86109714

Based on patent JP 7070077

Abstract (Basic): EP 201852 B

(A) 5-Aminopyrazole derivs. of formula (I) are new: R1=H, alkyl or haloalkyl; R2=alkyl, haloalkyl or opt. substd. aralkyl or aryl; R3=H, alkyl or C(X)R4; Ar=opt. substd. phenyl or pyridyl; n=0-2; X=O or S; R4=H, alkyl, alkenyl, alkynyl, haloalkyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, opt. substd. cycloalkyl or aryl, alkoxy, alkylthio, opt. substd. aryloxy or arylthio, mono- or dialkylamino or opt. substd. arylamino; with the provisos that: (a) Ar is not unsubstd. phenyl, (b) Ar is opt. substd. pyridyl whe- R1=H, and (c) R2 is not s-Bu when R1=Me, R3=H, n=0 and R4=mono- or dichlorophenyl.

(B) Insecticidal, acaricidal and nematocidal compsns. contg. cpds.

(I) without the above provisos, are also new.

USE - (I) are active, e.g. against Phaeton, Plutella, Tetranychus and Phorbia spp. (144pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 201852 B

Insecticidal, acaricidal and nematocidal agents, characterised in

that they contain at least one 5-aminopyrazole of the general formula (I) in which R1 represents in each case straight-chain or branched alkyl or halogenalkyl with 1 to 4 carbon atoms and, where appropriate, 1 to 9 identical or different halogen atoms, or represents hydrogen, R2 represents in each case straight-chain or branched alkyl or halogenoalkyl with in each case 1 to 8 carbon atoms and, where appropriate, 1 to 17 identical or different halogen atoms, or represents phenylalkyl or phenyl with 1 to 4 carbon atoms in the straight-chain or branched alkyl part and in each optionally monosubstituted or polysubstituted by identical or different substituents, possible substituents on the phenyl in each case being: halogen, cyano, nitro and in each case straight-chain or branched alkyl, alkoxy, alkylthio, alkylsulphanyl, alkylsulphonyl, halogenoalkyl, halogenoalkoxy, halogenoalkylthio, halogenoalkylsulphanyl and halogenalkyl-sulphonyl with in each case 1 to 4 carbon atoms in the individual alkyl parts and, where appropriate, 1 to 9 identical or different halogen atoms, R3 represents hydrogen, straight-chain or branched alkyl with 1 to 4 carbon atoms or a radical (i) wherein X represents oxygen or sulphur and R4 represents hydrogen, or represents in each case straight-chain or branched alkyl, alkenyl, alkynyl, alkoxyalkyl, alkylthioalkyl, alkoxy, alkylthio, alkylamino, dialkylamino or halogenalkyl, with up to 9 identical or different halogen atoms, or)

Abstract (Equivalent): US 4945165 A

5-Aminopyrazole derivs. of formula (I), (II) and (III) are new.

General methods of prepn. of 5-aminopyrazoles comprise (A) reaction of 4-thiocyanate-5-aminopyrazoles of formula (IV) (where Ar is opt. substd. phenyl) with a halide, in the presence of a base and a reducing agent, and (B) reaction of a 4-unsubstd. 5-amino-pyrazole of formula (V) with a sulphenyl halide.

USE - As pesticides. (59pp)

US 4804675 A

5-Opt. substd. aminopyrazoles of formula (I) are new, where R1 is 1-4C (halo)alkyl; R2 is 1-8C (halo)alkyl; R3 is H or 1-4C alkyl; n is 0, 1 or 2; Ap is phenyl, 2-, 3- or 4-pyridyl, each being opt. substd.

5-Amino-3-methyl-4- trifluoromethylsulphenyl
-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethylphenyl)- pyrazole and the corresp. 4-trifluoromethylsulphenyl cpd. are pref.

Several methods of prepn. are described, e.g., reaction of 4-unsubstd. 5-aminopyrazoles of formula (II) are reacted with sulphenyl halides of formula R2-S-Hal. Cpd. of (IIA) are claimed per se.

USE - As insecticides, arachnicides and nematocides. (62pp)h

Title Terms: NEW; AMINO; PYRAZOLE; DERIVATIVE; USEFUL; INSECT; ACARID; NEMATODE

Derwent Class: C02

International Patent Class (Main): C07D-231/38

International Patent Class (Additional): A01N-031/00; A01N-041/10;

A01N-043/56; A01N-047/00; C07D-231/44; C07D-401/04

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): C07-D08; C12-B02; C12-B04; C12-N02

Chemical Fragment Codes (M2):

01 C216 C316 F010 F011 F012 F013 F014 F015 F019 F431 F511 G001 G003
G010 G011 G012 G013 G014 G015 G017 G018 G019 G030 G040 G050 G100
G111 G112 G530 G543 G553 G563 G573 H100 H102 H121 H2 H211 H321 H341
H342 H343 H401 H481 H521 H541 H542 H543 H561 H581 H592 H594 H598
H601 H602 H603 H604 H608 H609 H621 H622 H641 H642 H643 H661 H681
H682 H683 H684 H685 H686 H689 H714 H721 H731 J011 J012 J211 J231
J321 J390 K353 K442 K499 L142 L143 L199 L420 L432 L440 L450 L461
L943 M123 M125 M126 M129 M136 M137 M142 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M231 M232 M233 M240 M261 M262 M271 M272
M273 M280 M281 M282 M283 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321
M322 M323 M331 M332 M333 M334 M342 M343 M344 M349 M353 M362 M373
M381 M391 M392 M393 M413 M510 M521 M522 M530 M531 M532 M533 M540
M541 M710 M903 P002 P331 P341 P345

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

© 2001 The Dialog Corporation plc

04

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86106208.1

(51) Int. Cl.⁴: **C 07 D 231/44**

C 07 D 401/04, A 01 N 43/56

(22) Anmeldetag: 08.05.86

(30) Priorität: 17.05.85 DE 3517843
30.01.86 DE 3602728

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.11.86 Patentblatt 86/47

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: BAYER AG
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Jensen-Korte, Uta, Dr.
Gelbelstrasse 9
D-4000 Düsseldorf(DE)

(72) Erfinder: Gehring, Reinhold, Dr.
Dasnöckel 49
D-5600 Wuppertal(DE)

(72) Erfinder: Schallner, Otto, Dr.
Noldeweg 22
D-4019 Monheim(DE)

(72) Erfinder: Stetter, Jörg, Dr.
Gellertweg 4
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Wroblowsky, Heinz-Jürgen, Dr.
Gladbacher Strasse 34
D-4018 Langenfeld(DE)

(72) Erfinder: Becker, Benedikt, Dr.
Metzkausener Strasse 14
D-4010 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: Homeyer, Bernhard, Dr.
Obere Strasse 28
D-5090 Leverkusen 3(DE)

(72) Erfinder: Behrenz, Wolfgang, Dr.
Untergründemich 14
D-5063 Overath-Steinbrück(DE)

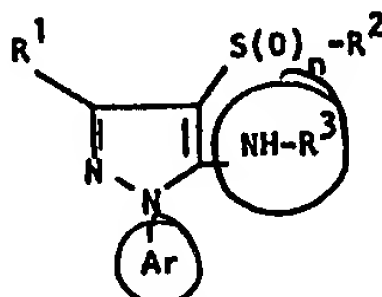
(72) Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
In den Birken 55
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(72) Erfinder: Andrews, Peter, Dr.
Gellertweg 2
D-5600 Wuppertal 1(DE)

(64) Schädlingsbekämpfungsmittel auf Basis von Pyrazolderivaten.

(67) Die Erfindung betrifft die Verwendung von teilweise bekannten 5-Aminopyrazolderivaten als Schädlingsbekämpfungsmittel, insbesondere als Insektizide, Akarizide und Nematizide.

Es wurde gefunden, daß die teilweise bekannten 5-Aminopyrazole der allgemeinen Formel (I)



in welcher

R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,
R² für Alkyl, Halogenalkyl, für gegebenenfalls substituier-
tes Aryl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl

steht,

R³ für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest $-C-R^4$ steht,

$$\begin{array}{c} | \\ X \end{array}$$

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,
und wobei X für Sauerstoff oder Schwefel steht und R⁴ die im
Anmeldungs-
text angegebenen Bedeutungen hat, überragen-
de Insektizide, akarizide und nematizide Eigenschaften be-
sitzen.

EP 0 201 852 A2

P75
 Ex 65
 8 p90 ex 197, 148

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerw rk
Konz rnverwaltung RP
Patentabteilung Er/by-c
Typ I1b

10

Schädlingsbekämpfungsmittel auf Basis von Pyrazolderivaten

15 Die Erfindung betrifft die Verwendung von teilweise be-
kannten 5-Aminopyrazolderivaten als Schädlingsbekämpfungs-
mittel, insbesondere als Insektizide, Akarizide und Nema-
tizide.

20 Es ist bereits bekannt, daß Pyrazolderivate, wie
beispielsweise das 1,4-Dimethyl-5-[N,N-(dimethyl)-carba-
moyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol oder das 5-[N,N-(Di-
methyl)-carbamoyloxy]-1-methyl-3-methylsulfinylmethyl-
pyrazol oder das 5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-iso-
25 propyl-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol oder das 5-[N,N-
(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-isobutyl-5-[N,N-(diemthyl)-
carbamoyloxy]-3-methylthiomethylpyrazol oder das 1-Cyclo-
hexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonyl-
pyrazol insektizide, nematizide und fungizide Wirkung
30 besitzen. (Vgl. DE-OS 2 819 932; DE-OS 2 839 270 oder
DE-OS 2 912 494).

35

Le A 23 753-Ausland - EP

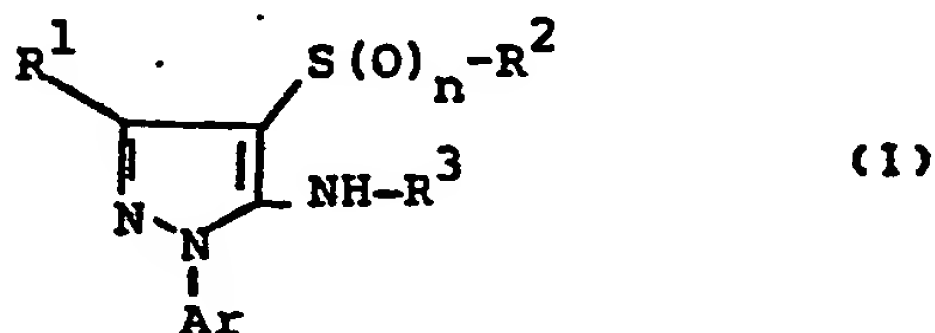
- 5 Die Wirkungshöhe bzw. die Wirkungsdauer dieser Verbindungen sind jedoch, insbesondere bei bestimmten Insekten oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht immer völlig zufriedenstellend.
- 10 Außerdem ist bekannt, daß bestimmte Cumarinyl-phosphorsäureester, wie beispielsweise der O,O-Diethyl-O-(3-chlor-4-methyl-cumarin-7-yl)-thionophosphorsäureester sehr gute Wirkung gegen bestimmte Ektoparasiten zeigt (vgl. z.B. "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung"
- 15 K.H. Büchel, G. Thieme Verlag Stuttgart 1977, S. 38).

Aber auch die Wirksamkeit dieser Verbindungsklasse ist, insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer völlig zufriedenstellend.

- 20 Schließlich sind bestimmte 5-Amino-1-aryl-pyrazole bekannt (vgl. z.B. Pharmac. Ed. Sci. 26, 276-293 [1971] oder Mycopathologica 74, 7-14 [1981] bzw. C.A. 96: 1964 11j, sowie C.A. 95: 36257 q).

- 25 Über eine Wirksamkeit dieser Verbindungsklasse gegen Insekten, Milben oder Nematoden ist bisher jedoch nichts bekannt.

- 30 Es wurde gefunden, daß die teilweise bekannten 5-Aminopyrazole der allgemeinen Formel (I)



in welcher

Le A 23 753

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^2 für Alkyl, Halogenalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

R^3 für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest $\begin{array}{c} -C-R^4 \\ | \\ H \\ | \\ X \end{array}$ steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Pyridyl steht, und

n für eine Zahl 0,1 oder 2 steht,

wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R^4 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,

insektizide, akarizide und nematizide Eigenschaften besitzen.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß zu verwendenden 5-Aminopyrazole der allgemeinen Formel (I) eine erheblich verbesserte insektizide, akarizide und nematizide Wirksamkeit, als die aus dem Stand der Technik bekannten Pyrazolderivate, wie beispielsweise das 1,4-Dimethyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol oder das 5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-methyl-3-methylsulfinylmethyl-pyrazol oder das 5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-isopropyl-3-methylsulfinylmethyl-pyrazol oder das 5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-isobutyl-3-methyl-sulfinylmethyl-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfinyl-pyrazol oder das 1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonyl-pyrazol oder die aus dem Stand der Technik bekannten Cumarinyl-phosphorsäureester, wie beispielsweise der 0,0-Diethyl-0-(3-chlor-4-methyl-cumarin-7-yl)-thionophosphorsäureester, welches chemisch und/oder wirkungsmäßig naheliegende Verbindungen sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 5-Aminopyrazolderivate sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für Wasserstoff steht,

R^2 für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenylalkyl oder Phenyl mit gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder verzweigten Alkylteil steht, wobei als Phenylsubstituenten jeweils in Frage kommen: Halogen, Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,

R^3 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für einen Rest $\begin{array}{c} -C-R^4 \\ | \\ X \end{array}$ steht,

wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

R^4 für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen

oder verschieden Halogenatomen, außerdem für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen, niederes Alkyl oder niederes Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als Phenylsubstituenten die bei R^2 genannten in Frage kommen,

Ar für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen:

Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen außerdem jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest $-S(O)_m-R^5$

wobei

R^5 für Amino, sowie für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und

m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

n ebenfalls für eine Zahl 0,1 oder 2 steht.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen

R^1 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl und Trifluormethyl steht,

R^2 für Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, n- oder i-Pentyl, n- oder i-Hexyl, Chlormethyl, Difluormethyl, Difluorchlormethyl, Fluordichlormethyl, Trifluormethyl, Pentafluoroethyl, Pentachlorethyl, Fluortetrachlorethyl, Difluortrichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Tetrafluorchlorethyl, Heptafluorpropyl, Chlorethyl, Bromethyl, Chlorpropyl oder für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, Benzyl oder Phenylethyl steht, wobei als Phenylsubstituenten in Frage kommen:
Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl,

R^3 für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder für einen Rest $-C-R^4$ steht,
 $\begin{array}{c} | \\ X \end{array}$

wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

R⁴ für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, Allyl, Propargyl, Butenyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Methylthiomethyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylamino, Ethylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluormethyl, Trichlorethyl, Dichlorfluorethyl, Difluorchlorethyl, Chlormethyl, Iodmethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, 1-Chlorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Brommethyl, 3-Chlorpropyl, Heptafluor-n-propyl, für jeweils gegebenenfalls ein- bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Trifluormethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, sowie für jeweils gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Methyl, Methoxy, Chlor oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenylthio oder Phenylamino steht,

Ar für jeweils gegebenenfalls ein- bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht, wobei als Substituenten in Frage kommen:

Cyano, Nitro, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-, i-, s- und t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Difluorchlormethyl, Difluorchlormethyl, Chlormethyl, Dichlormethyl, Difluormethyl, Pentafluorethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlorethyl, Trifluorethyl, Difluordichlorethyl, Trifluordichlorethyl, Pentachlorethyl, Trifluormethoxy, Trichlormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Difluormethoxy, Pentafluorethoxy, Tetrafluorethoxy, Trifluorchlorethoxy, Trifluorethoxy, Difluordichlorethoxy,

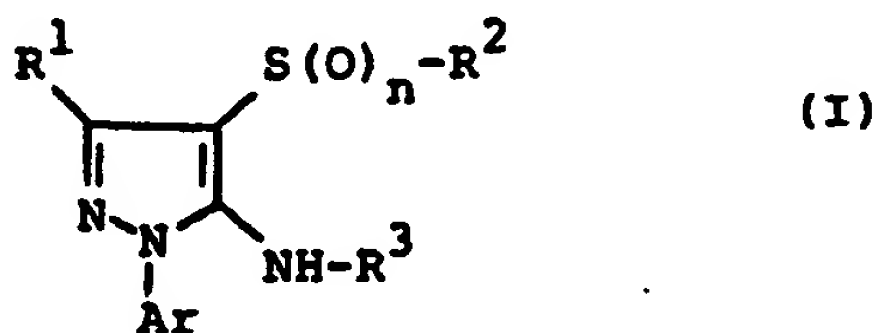
Trifluordichlorethoxy, Pentachlorethoxy der ein
R st $-S(O)_m -R^5$, wobei

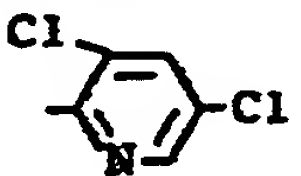
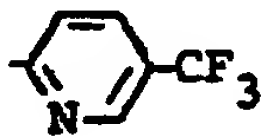
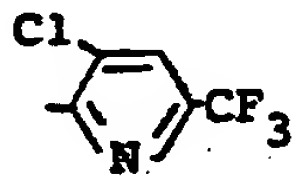
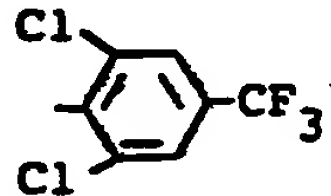
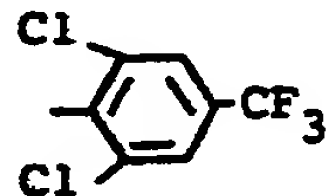
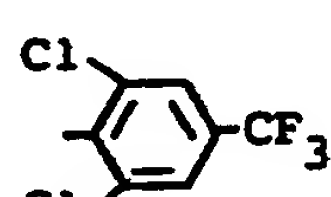
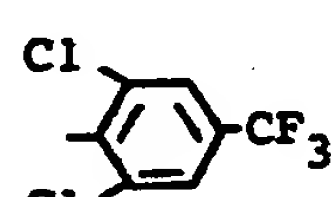
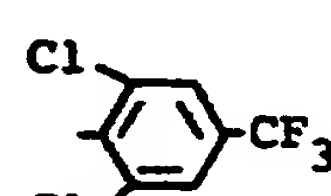
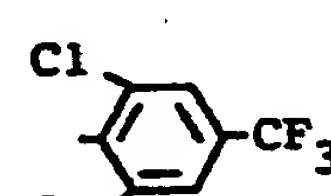
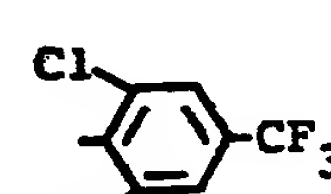
R^5 für Amino, Methylamino, Ethylamino, Dimethyl-
amino, Diethylamino, Fluordichlormethyl, Di-
fluormethyl, Tetrafluorethyl, Trifluorchlor-
ethyl, Trifluormethyl, Methyl oder Ethyl steht,

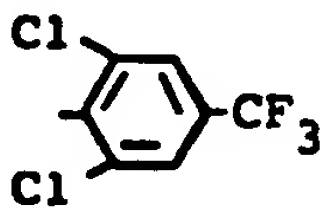
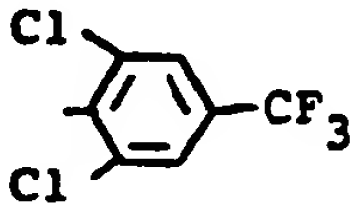
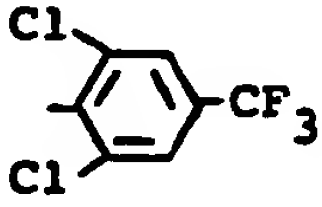
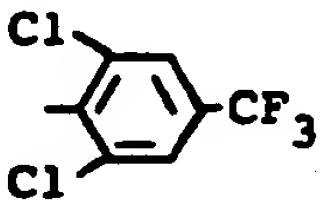
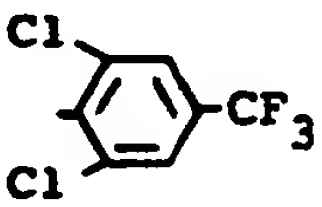
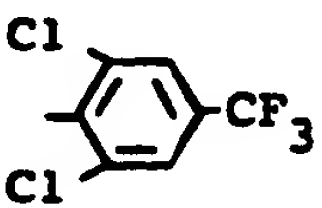
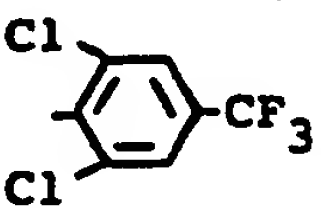
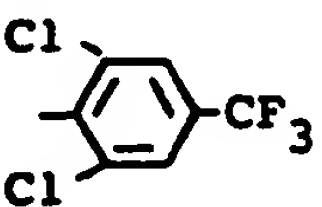
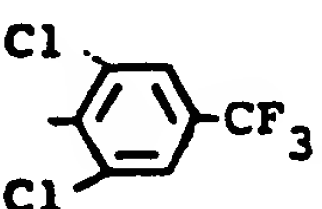
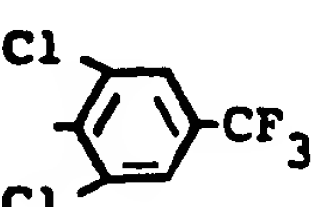
m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

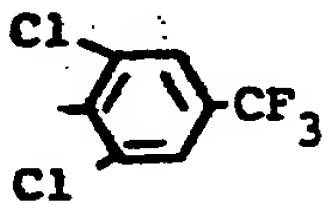
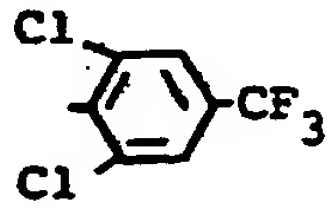
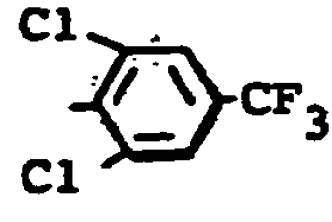
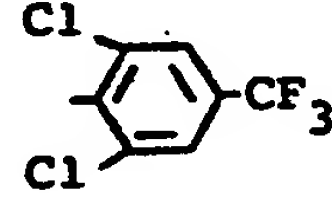
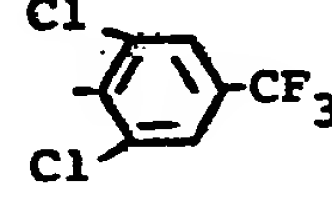
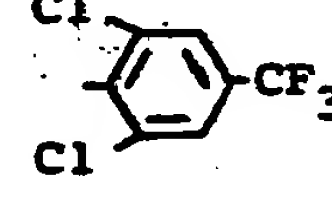
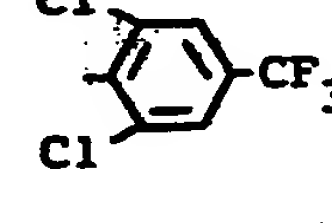
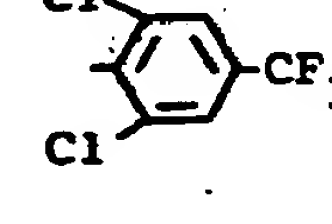
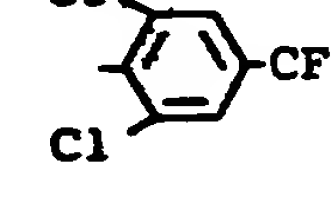

n ebenfalls für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

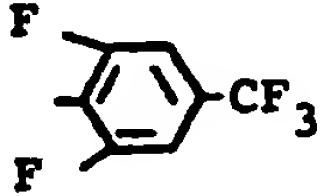
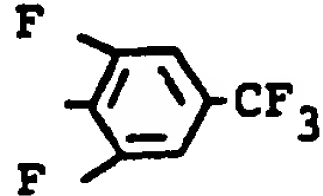
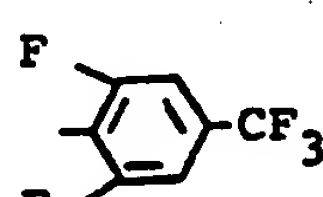
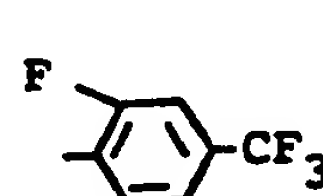
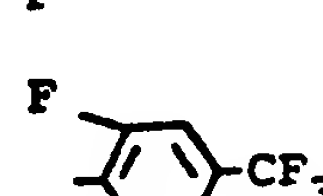


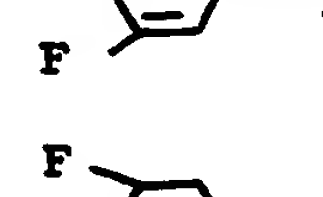
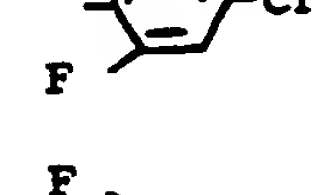
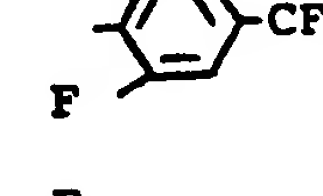
Im einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden 5-Aminopyrazole der allgemeinen Formel (I) genannt:

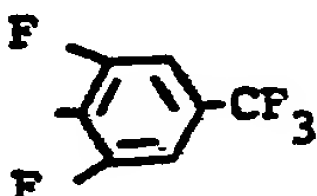
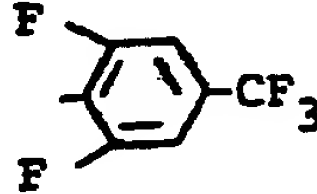
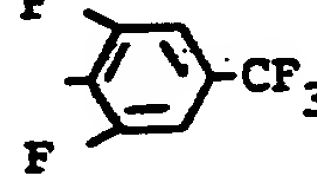
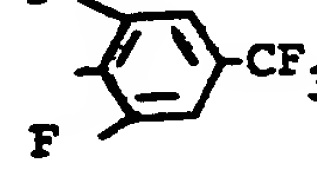
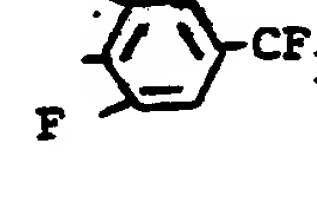
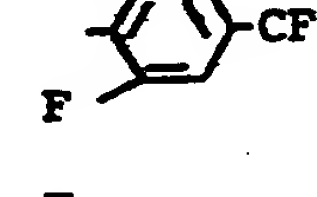
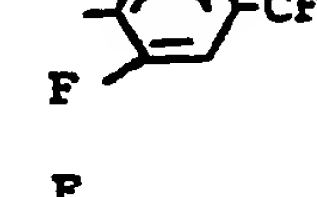
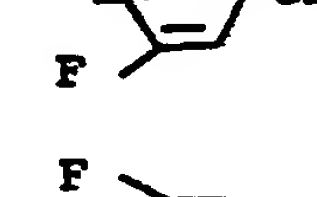
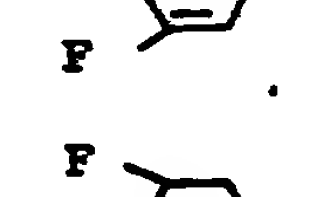
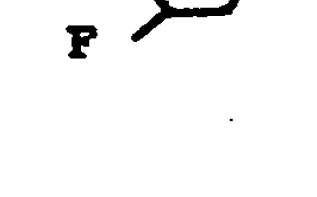


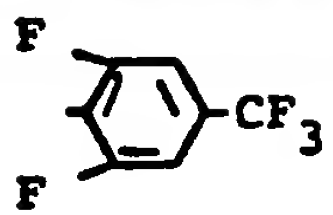
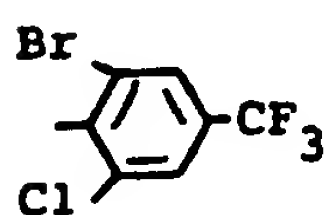
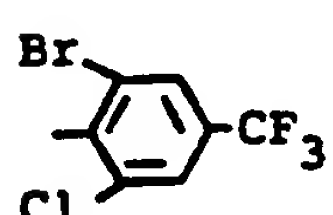
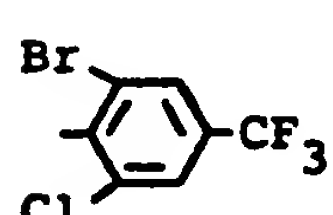
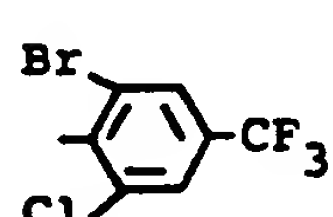
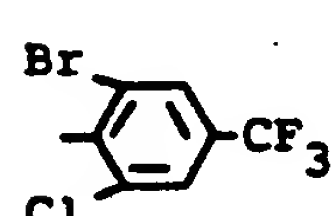
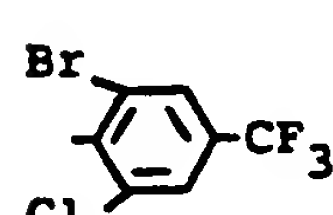
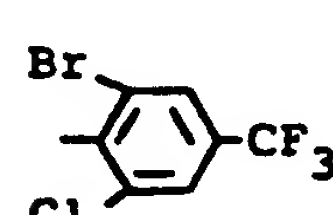
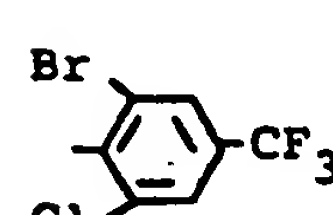
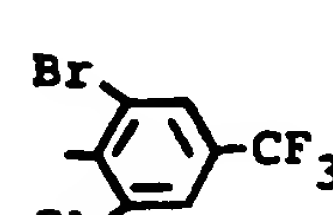
R^1	R^2	R^3	n	Ar
CH_3	CH_3	H	0	
CH_3	CH_3	H	1	
CH_3	CH_3	$-CO-C_2H_5$	2	
CF_3	CH_3	H	0	
CF_3	CF_3	H	0	
CF_3	CCl_2F	H	0	
CF_3	$CClF_2$	H	0	
CF_3	C_2H_5	H	0	
CF_3	CH_3	H	1	
CF_3	CF_3	H	1	

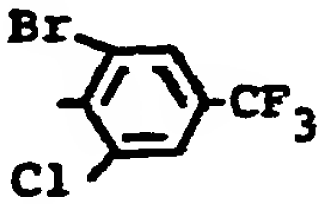
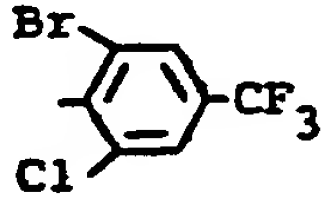
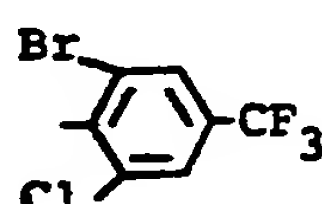
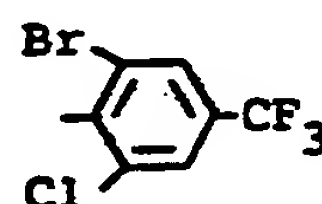
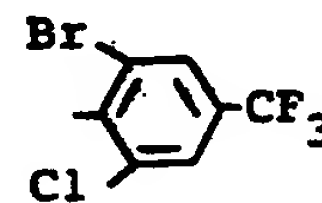
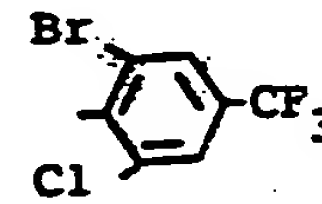
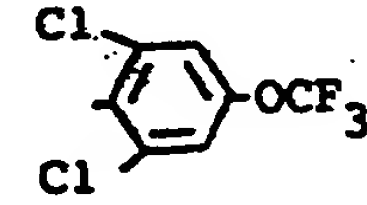
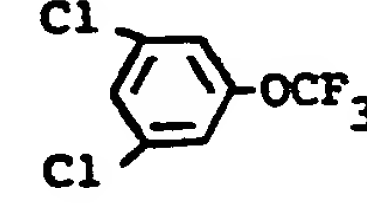
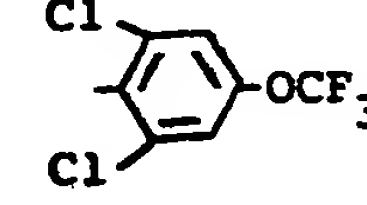
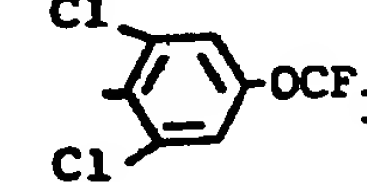
R^1	R^2	R^3	n	Ar
CF_3	CCl_2F	H	1	
CF_3	C_2H_5	H	1	
CF_3	CH_3	H	2	
CF_3	CF_3	H	2	
CF_3	CCl_2F	H	2	
CF_3	$CFC1_2$	H	2	
CF_3	C_2H_5	H	2	
CH_3	CH_3	H	0	
CH_3	C_2H_5	H	0	
CH_3	CH_3	H	1	

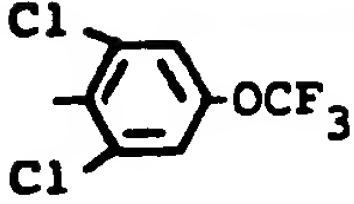
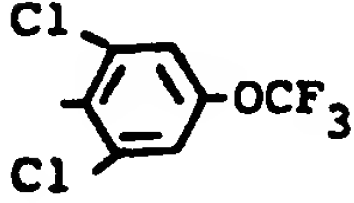
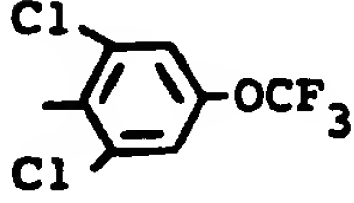
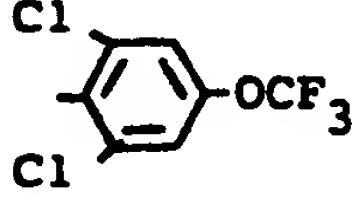
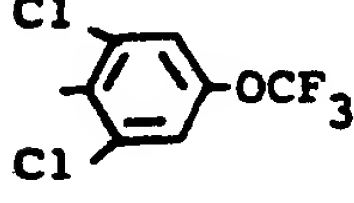
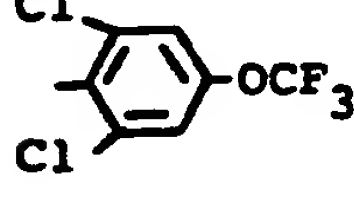
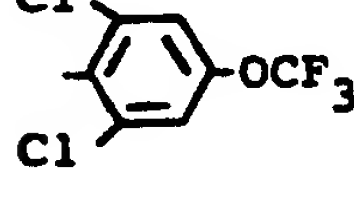
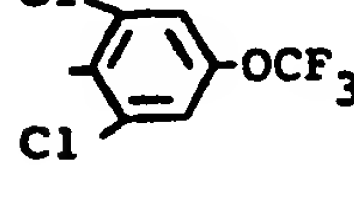
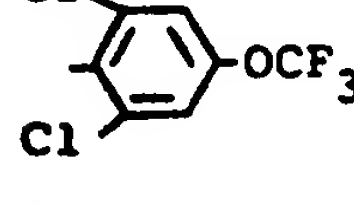
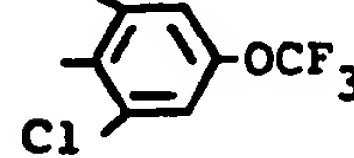
R^1	R^2	R^3	n	Ar
CH_3	CH_3	H	2	
CH_3	C_2H_5	H	1	
CH_3	C_2H_5	H	2	
CH_3	CF_2Cl	H	0	
CH_3	CF_2Cl	H	1	
CH_3	CF_2Cl	H	2	
CH_3	CF_3	H	1	
CH_3	CF_3	H	2	
CH_3	CCl_2F	H	1	
CH_3	CCl_2F	H	2	

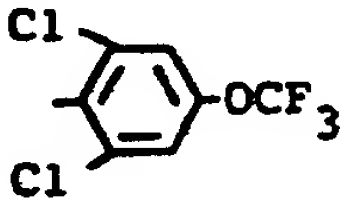
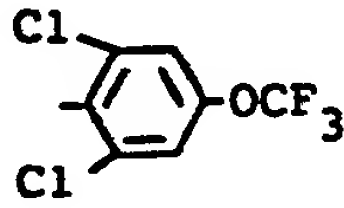
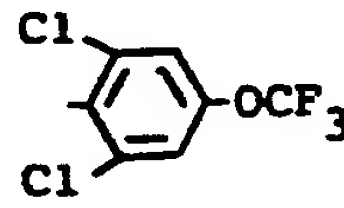
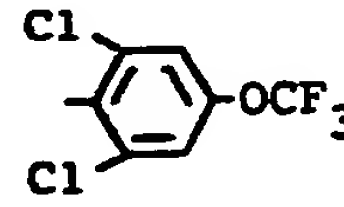
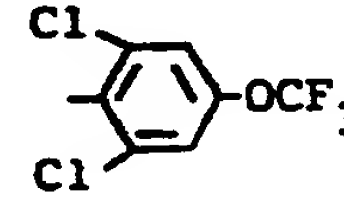
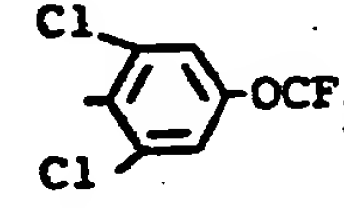
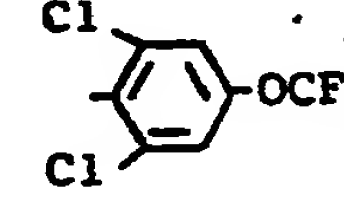
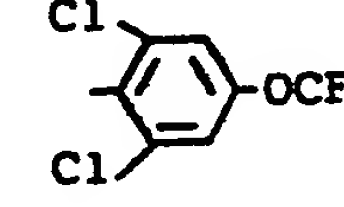
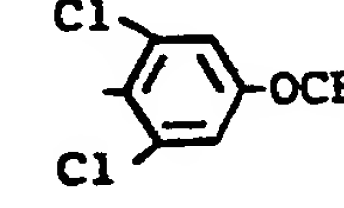
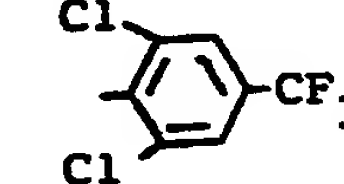
R^1	R^2	R^3	n	Ar
H	CF ₃	H	0	
H	CF ₃	H	1	
H	CF ₃	H	2	
H	CCl ₂ F	H	0	
H	CCl ₂ F	H	1	
H	CCl ₂ F	H	2	
H	CF ₂ Cl	H	0	
H	CF ₂ Cl	H	1	
H	CF ₂ Cl	H	2	
CH ₃	CF ₃	H	0	

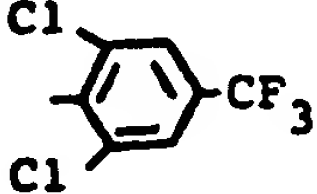
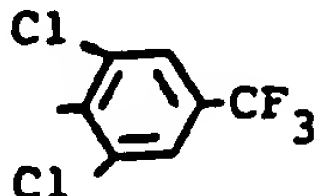
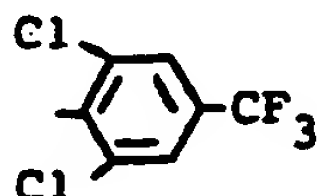
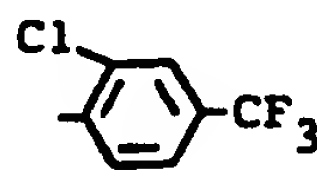
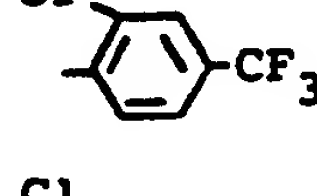
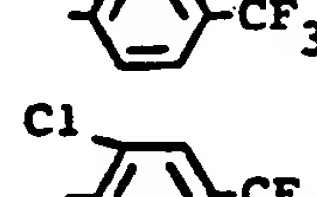
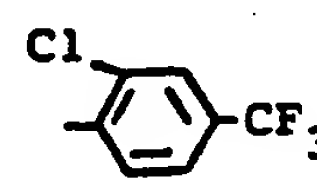
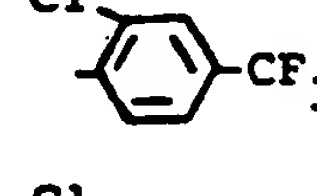
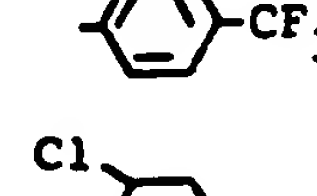
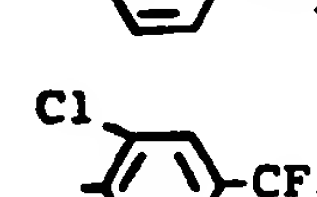


R^1	R^2	R^3	n	Ar
CH_3	CF_3	H	1	
CH_3	CF_3	H	2	
CH_3	CCl_2F	H	0	
CH_3	CCl_2F	H	1	
CH_3	CCl_2F	H	2	
H	CH_3	H	0	
H	CH_3	H	1	
H	CH_3	H	2	
H	C_2H_5	H	0	
H	C_2H_5	H	1	


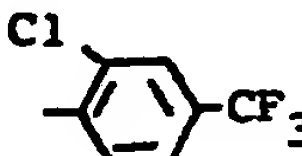
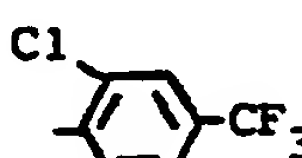


R^1	R^2	R^3	n	Ar
H	C_2H_5	H	2	
H	CF_3	H	0	
H	CF_3	H	1	
H	CF_3	H	2	
H	CCl_2F	H	0	
H	CCl_2F	H	1	
H	CCl_2F	H	2	
CH_3	CH_3	H	0	
CH_3	CH_3	H	1	
CH_3	CH_3	CH_3	2	

R^1	R^2	R^3	n	Ar
CH_3	CCl_2F	H	0	
CH_3	CCl_2F	H	1	
CH_3	CCl_2F	H	2	
CH_3	CF_3	H	0	
CH_3	CF_3	H	1	
CH_3	CF_3	H	2	
CH_3	CF_3	H	0	
CH_3	CF_3	H	1	
CH_3	CF_3	H	2	
CH_3	CCl_2F	H	0	

R^1	R^2	R^3	n	Ar
CH_3	CCl_2F	H	1	
CH_3	CCl_2F	H	2	
H	CH_3	H	0	
H	CH_3	H	1	
H	CH_3	H	2	
H	C_2H_5	H	0	
H	C_2H_5	H	1	
H	C_2H_5	H	2	
CH_3	CH_3	H	0	
CH_3	CH_3	H	1	

R^1	R^2	R^3	n	Ar
CH_3	CH_3	H	2	
H	CF_3	H	0	
H	CF_3	H	1	
H	CF_3	H	2	
H	CCl_2F	CH_3	0	
H	$CClF_2$	H	0	
H	$CClF_2$	H	1	
H	$CClF_2$	CH_3	1	
H	$CClF_2$	H	2	
H	CF_3	$-CH_2CH_2-OH$	0	

R^1	R^2	R^3	n	Ar
H	CF_3	$-CH_2CH_2-OH$	1	
H	CF_3	CH_3	0	
H	CCl_2F	$-CH_2CH_2-OH$	1	
H	CF_3	H	0	
H	CF_3	H	1	
H	CF_3	H	2	
CH_3	CF_3	H	0	
CH_3	CF_3	H	1	
CH_3	CF_3	H	2	
CH_3	$CClF_2$	H	0	
H	$CClF_2$	H	0	
CF_3	CCl_2F	H	0	

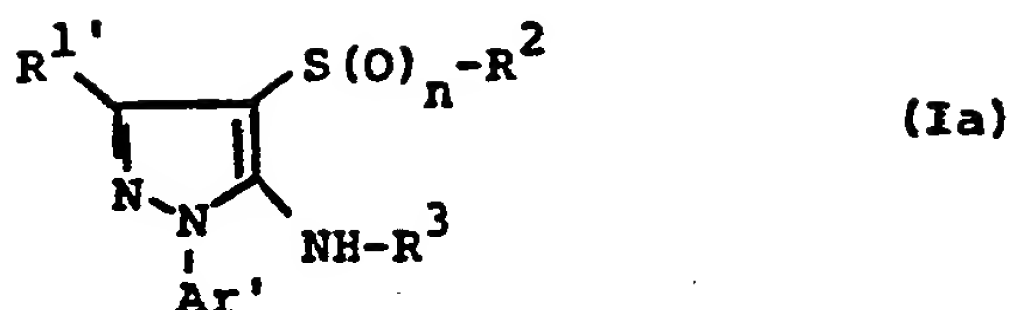
R^1	R^2	R^3	n	Ar
C_2H_5	CF_3	H	0	
H	C_2H_5	H	0	
H	C_2H_5	H	1	
H	C_2H_5	H	2	
H	C_2H_5	CH_3	0	

Die erfindungsgemäß zu verwendenden 5-Aminopyrazolderivate der Formel (I) sind teilweise bekannt (vgl. z.B. Pharmac. Ed. Sci. 26, 276-293 [1971] oder Mycopathologica 74, 7-14 [1981] vgl. auch C.A. 96: 196411j bzw. C.A. 95: 36257q) teilweise sind sie Gegenstand einer eigenen vorgängigen noch nicht publizierten Patentanmeldung (vgl. DE-P 3 402 308 vom 24.1.1984) und können in Analogie zu den dort beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten werden. Noch nicht bekannt nach der oben angegebenen Literatur sind Verbindungen der Formel (I), bei welchen R^1 jeweils für Wasserstoff steht und

- a) R^2 für gegebenenfalls substituiertes Benzyl steht (wobei R^3 , n und Ar die oben angegebene Bedeutung haben) oder
- b) Ar für unsubstituiertes oder einfach substituiertes Phenyl steht (wobei R^2 , R^3 und n die oben angegebene Bedeutung haben)
[mit Ausnahme der Verbindung: 5-Amino-4-(4-chlorphenylsulfonyl)-1-phenyl-pyrazol; vgl: Khim. Geterotsikl. Soedin. 1978, 969-971 bzw. C.A. 89: 179950x] oder
- c) Ar für mehrfach substituiertes Phenyl steht, wobei jedoch nicht gleichzeitig die 2- und 4-Position substituiert sein dürfen (und R^2 , R^3 und n die oben angegebene Bedeutung haben)

Diese Verbindungen können in Analogie zu den bekannten bzw. hier beschriebenen Verfahren hergestellt werden, (z.B. durch Umsetzung von substituierten Arylhydrazinen mit Acrylnitrilderivaten unter Ringschluß zu 1-Aryl-5-amino-pyrazolen und gegebenenfalls anschließende weitere Derivatisierung).

Außerdem noch nicht bekannt sind 5-Aminopyrazole der Formel (Ia),



in welcher

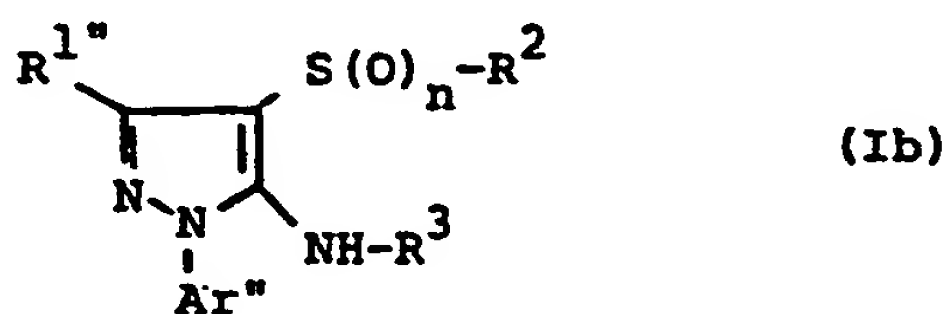
R^1 für Alkyl oder Halogenalkyl steht

Ar' für substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls substituiertes Pyridyl steht und

R^2 , R^3 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wobei R^2 nur dann für *n*-Butyl steht, wenn nicht gleichzeitig R^1 für Methyl, R^3 für Wasserstoff, n für 0 und Ar für einfach oder zweifach durch Chlor substituiertes Phenyl steht.

Ebenfalls noch nicht bekannt sind 5-Amino-pyrazole der Formel (Ib),



in welcher

$R^{1''}$ für Wasserstoff steht

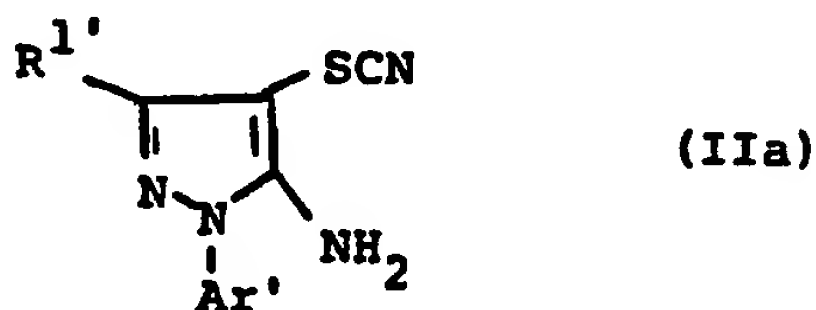
Ar'' für gegebenenfalls substituiertes 2-Pyridyl,

3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht und

R^2 , R^3 und n die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Man erhält die noch nicht bekannten Aminopyrazole der Formel (Ia) beispielsweise, wenn man

(a) (α) 4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der allgemeinen Formel (IIa),

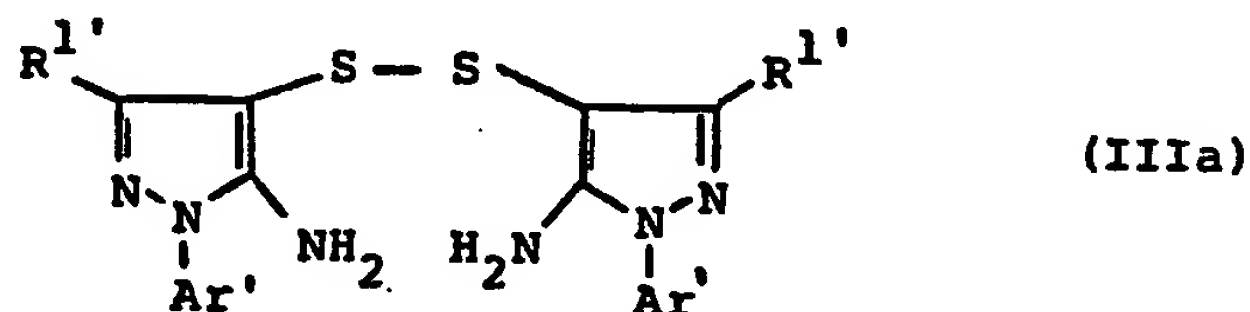


in welcher

$R^{1'}$ und Ar' die oben angegebene Bedeutung haben,

oder

(a) (β) Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (IIIa),



in welcher

$R^{1'}$ und Ar' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (IV),



in welcher

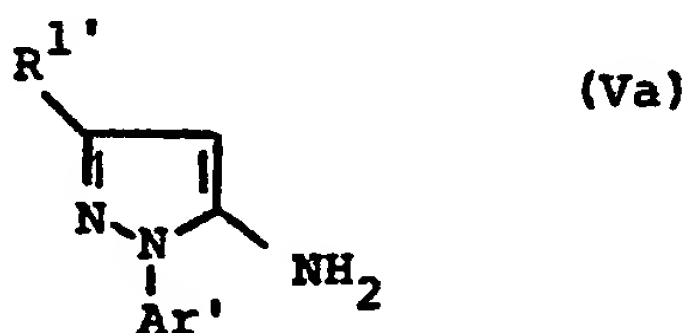
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels sowie in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt,

oder wenn man

(b) 4-unsubstituierte 5-Amino-pyrazole der Formel (Va),



in welcher

$R^{1'}$ und Ar' die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Sulfonylhalogeniden der Formel (VI),



in welcher

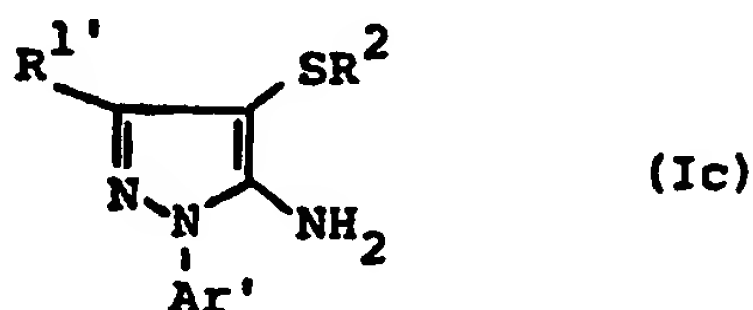
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal' für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder wenn man

(c) die nach Verfahren (a- α), (a- β) oder (b) erhältlichen
4-substituierten 5-Amino-pyrazole der Formel (Ic),



in welcher

R^1' , R^2 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben

in allgemein üblicher Weise mit Acylierungsmitteln
oder Alkylierungsmitteln der Formel (VII)



in welcher

R^6 für Alkyl oder einen Rest $\begin{array}{c} X \\ || \\ -C-R^4 \end{array}$ steht,
wobei X und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben
und

A für eine elektronenziehende Abgangsgruppe steht,

oder mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VIII)



in welcher

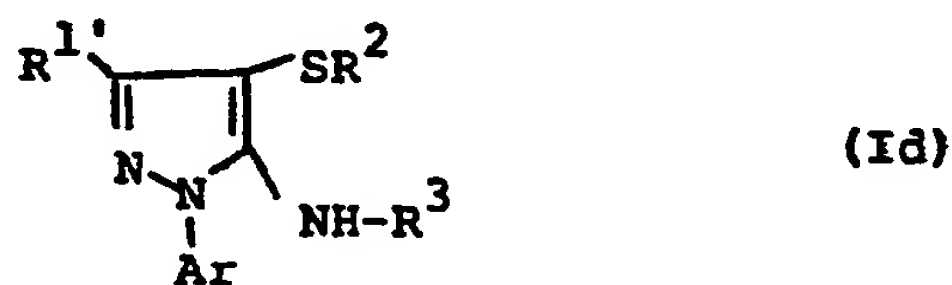
R^7 für Alkyl oder für ein gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

X die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels am Stickstoff der Aminogruppe in 5-Stellung des Pyrazolringes alkyliert bzw. acyliert,

oder wenn man

(d) die nach Verfahren (a-4), (a-8), (b) oder (c) erhältlichen 5-Aminopyrazole der Formel (Id),



in welcher

$R^{1'}$, R^2 , R^3 und Ar' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln der Formel (IX),



in welcher

R für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkanoyl oder Aroyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels am Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des Pyrazolringes oxidiert.

Analog erhält man die noch nicht bekannten 5-Aminopyrazole der Formel (Ib) beispielsweise, wenn man

(e-3) 4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der allgemeinen Formel (IIb),

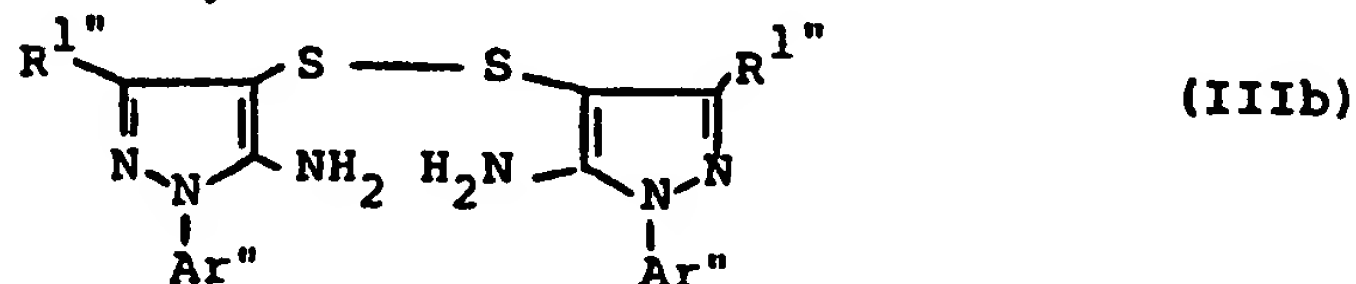


in welcher

$R^{1''}$ und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

oder

(e-8) Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (IIIb),



in welcher

$R^{1''}$ und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (IV),



in welcher

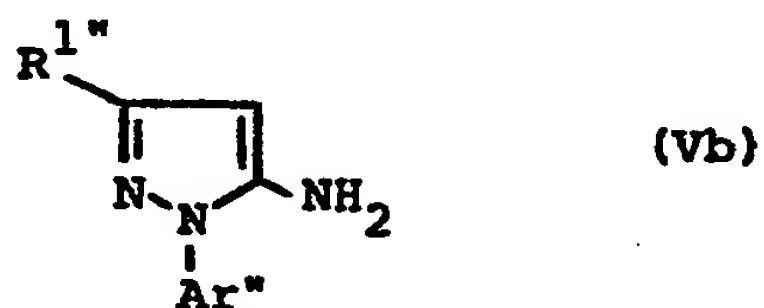
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
sowie in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels
und in Gegenwart einer Base umgesetzt,

oder wenn man

(f) 4-unsubstituierte 5-Amino-pyrazole der Formel (Vb),



in welcher

$R^{1''}$ und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonylhalogeniden der Formel (VI),



in welcher

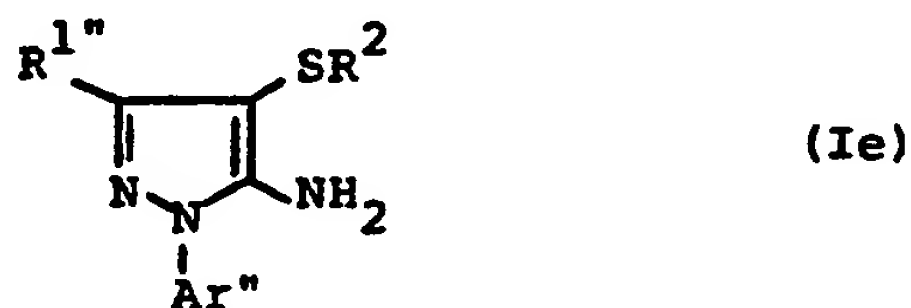
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal' für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umgesetzt,

oder wenn man

(g) die nach Verfahren (e- α), (e- β) oder (f) erhältlichen
4-substituierten 5-Amino-pyrazole der Formel (Ie),



in welcher

$R^{1''}$, R^2 und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

in allgemein üblicher Weise mit Acylierungsmitteln
oder Alkylierungsmitteln der Formel (VII)



in welcher

R^6 für Alkyl oder einen Rest $\overset{\overset{X}{\parallel}}{C}-R^4$ steht,
wobei X und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben

und

A für eine elektronenziehende Abgangsgruppe steht,

oder mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VIII)



in welcher

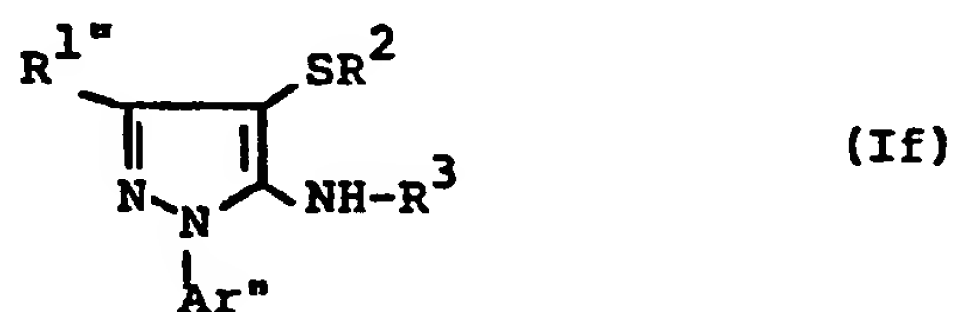
R^7 für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

X die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels am Stickstoff der Aminogruppe in 5-Stellung des Pyrazolringes alkyliert bzw. acyliert,

oder wenn man

(h) die nach Verfahren (e-a), (e-b), (f) oder (g) erhältlichen 5-Aminopyrazole der Formel (If),



in welcher

$R^{1''}$, R^2 , R^3 und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln der Formel (IX),

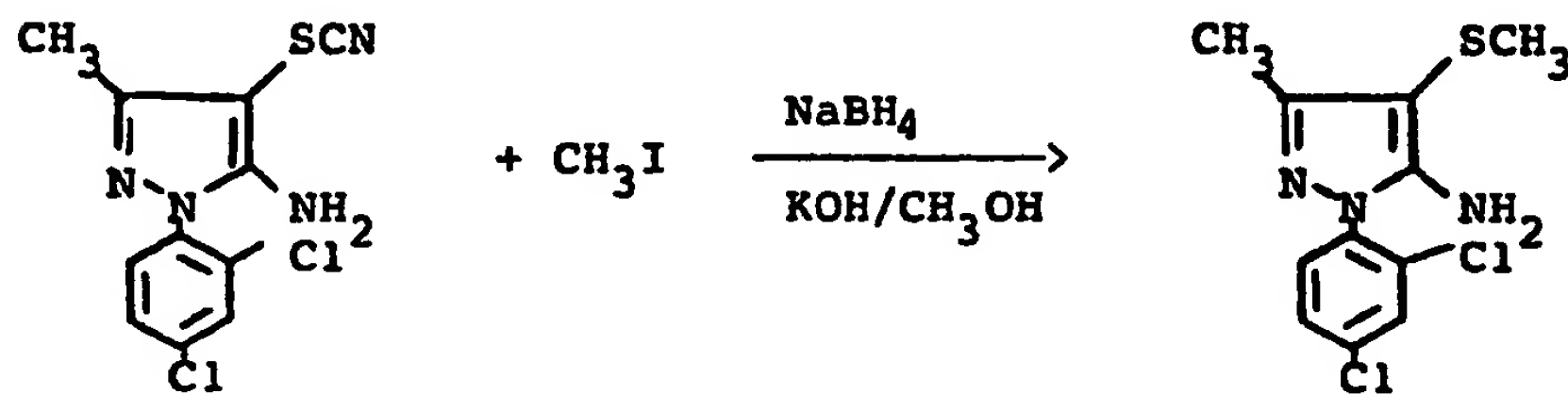


in welcher

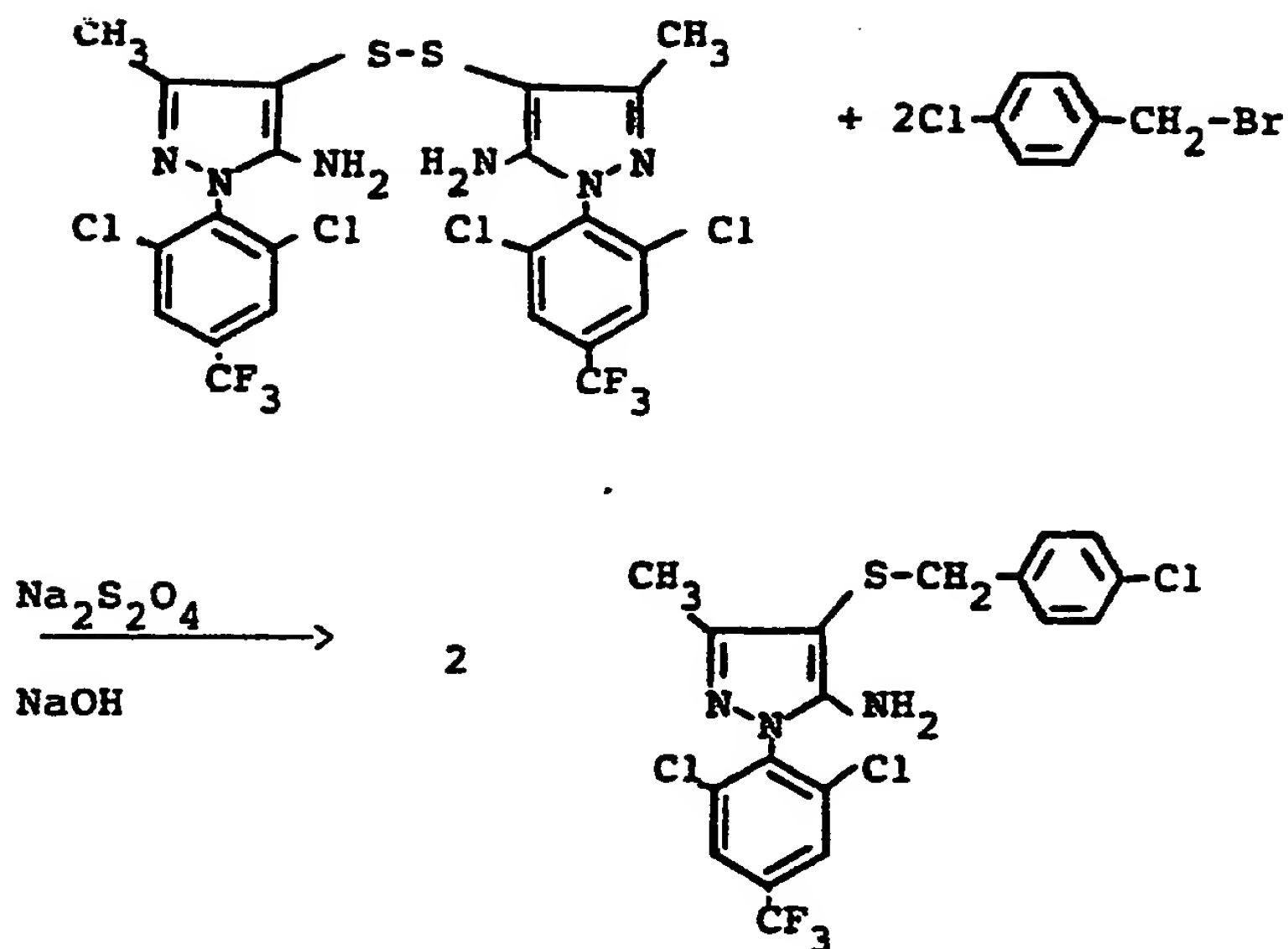
R für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkanoyl oder Aroyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels am Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des Pyrazolringes oxidiert.

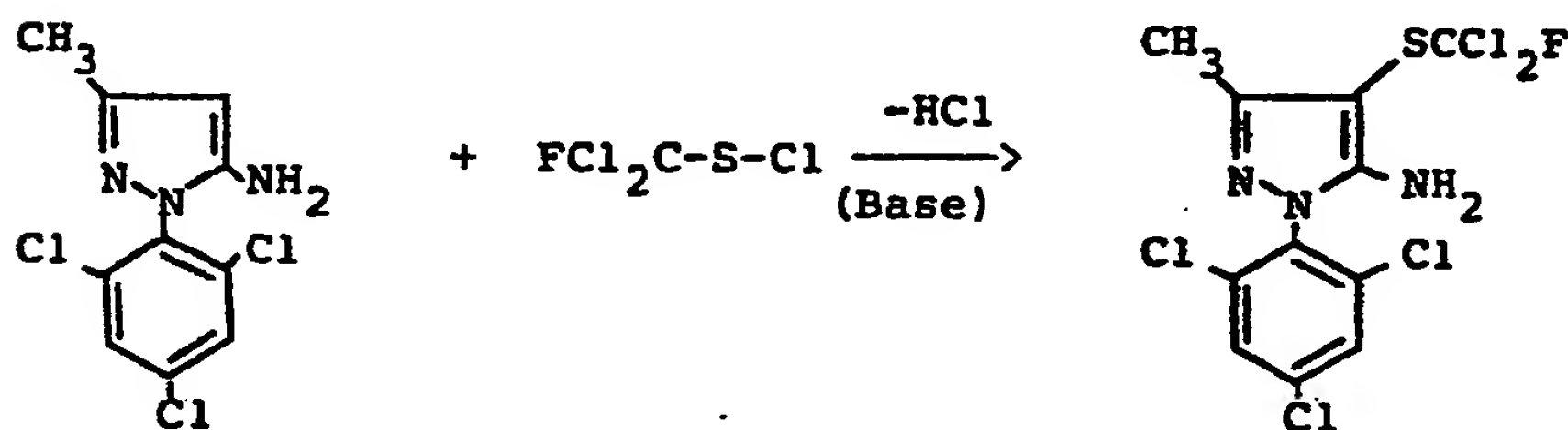
Verwendet man beispielsweise [5-Amino-1-(2,4-dichlorphenyl)-3-methyl-pyrazol-4-yl]-thiocyanat und Methyljodid als Ausgangsstoffe und Natriumborhydrid als Reduktionsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (a-d) durch das folgende Formelschema darstellen:



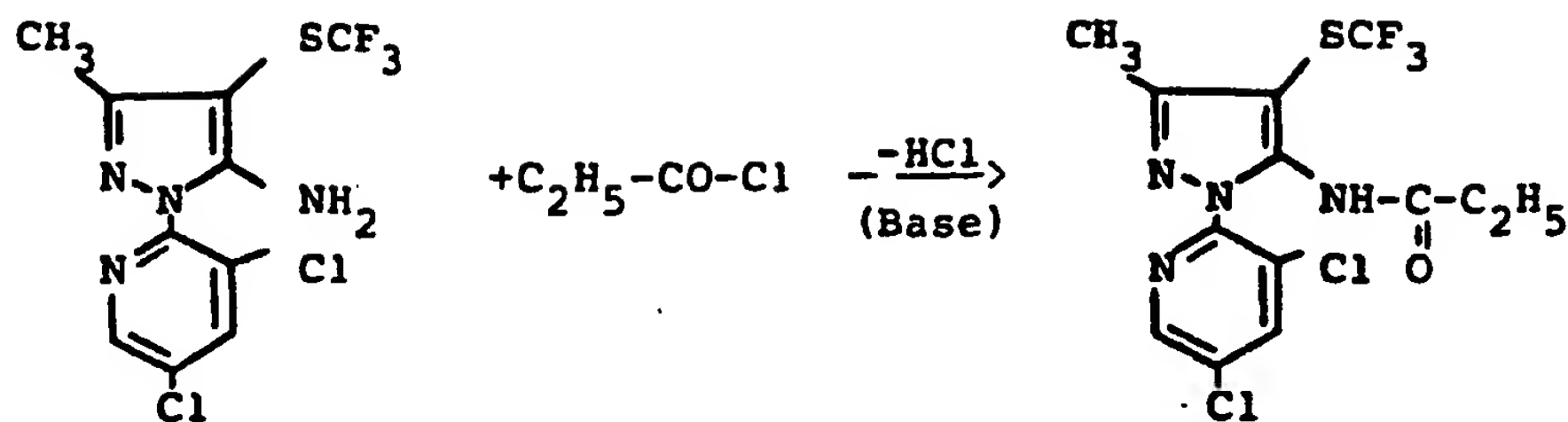
Verwendet man beispielweise S,S'-Bis-[5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-methylpyrazol-4-yl]-disulfid und 4-Chlorbenzylbromid als Ausgangsstoffe, sowie Natriumdithionit als Reduktionsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (a-B) durch das folgende Formelschema darstellen:



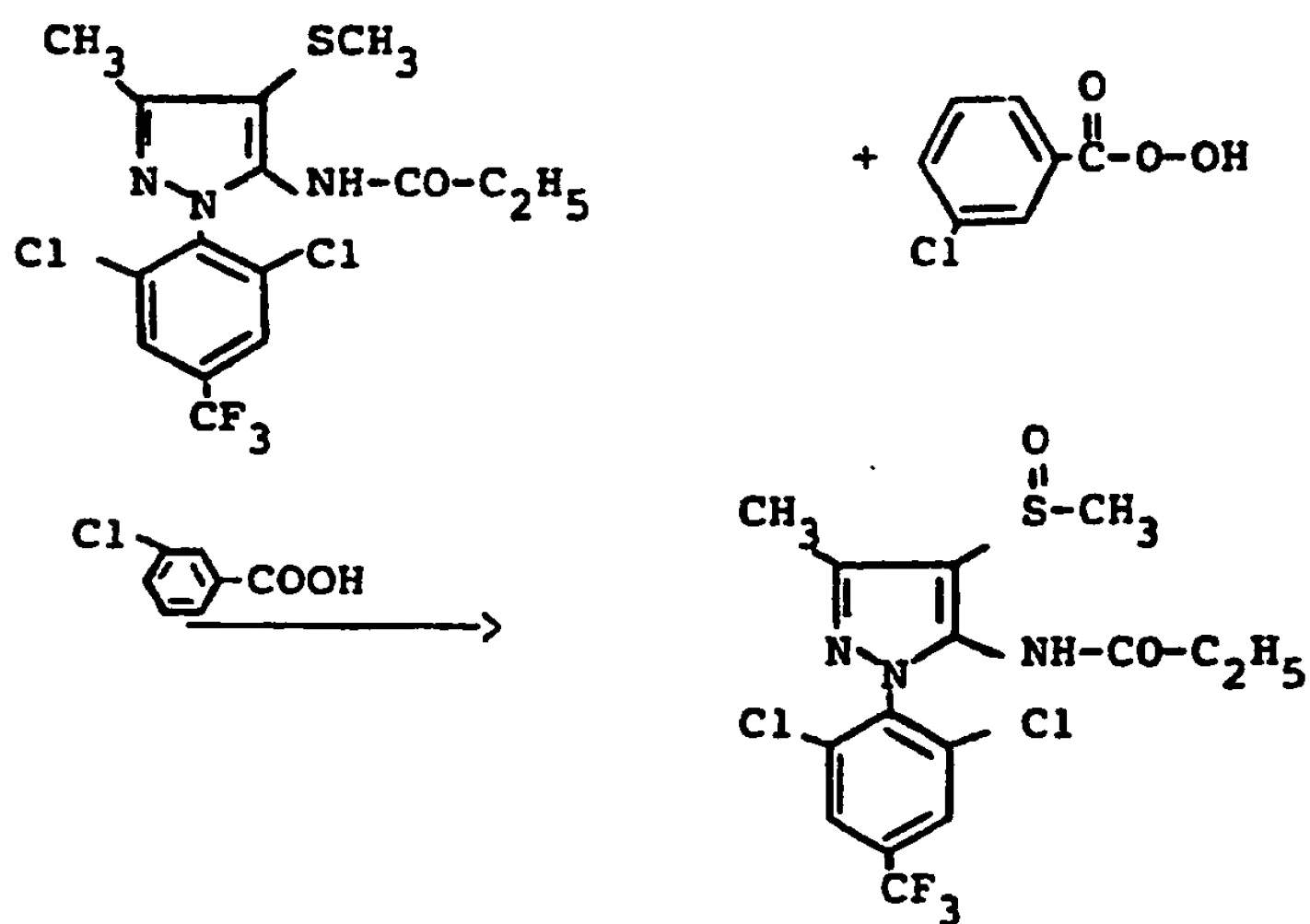
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol und Dichlorfluormethansulfenylchlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (b) durch das folgende Formelschema darstellen:



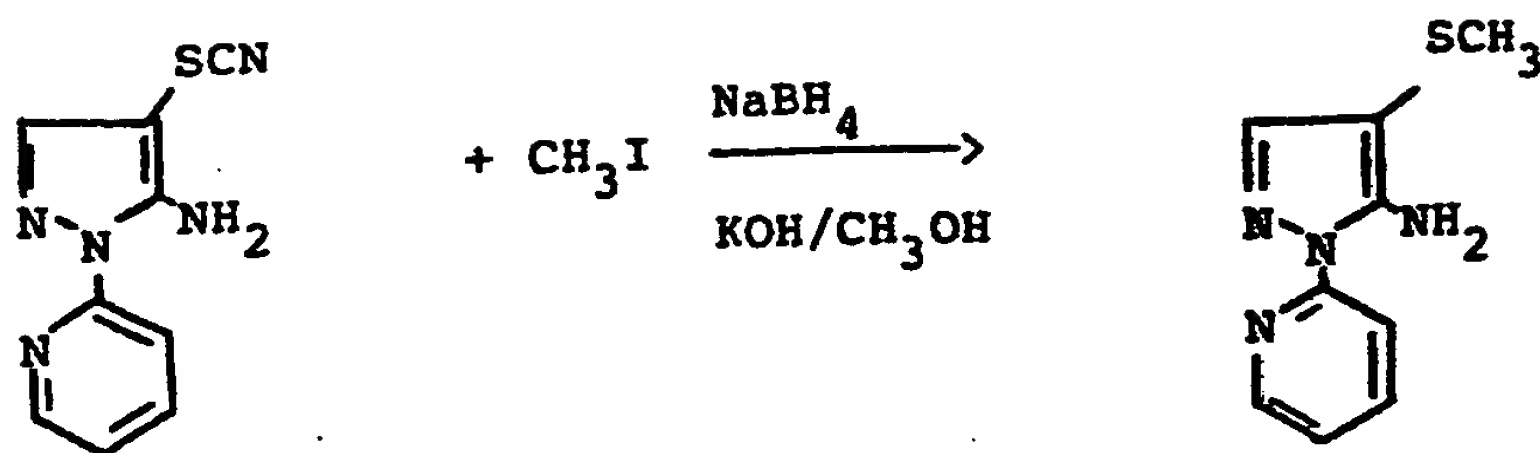
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-3-methyl-4-trifluormethylsulfenyl-1-(3,5-dichlorpyrid-2-yl)-pyrazol und Propionylchlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (c) durch das folgende Formelschema darstellen:



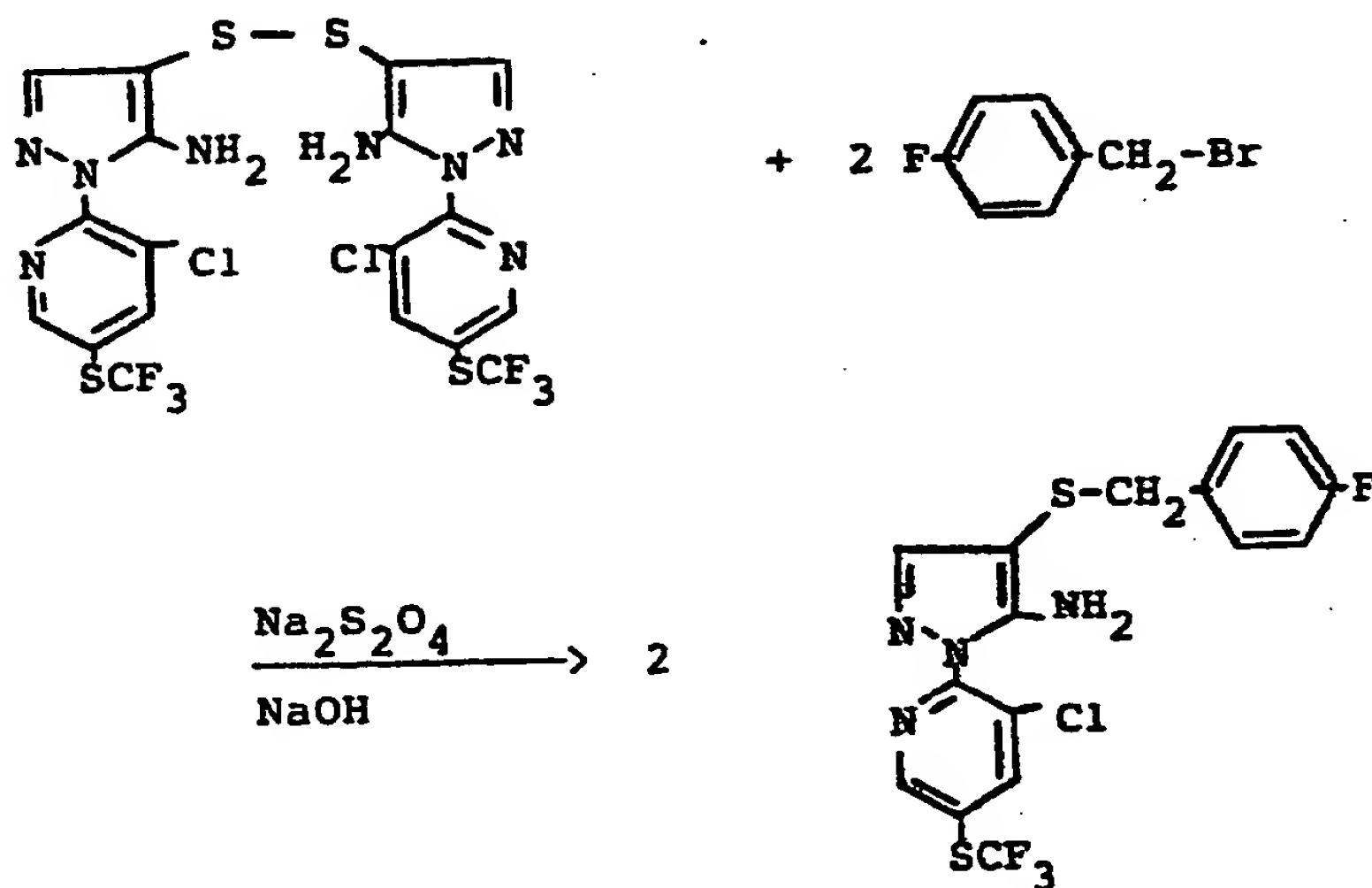
Verwendet man beispielsweise 4-Methyl-3-methylthio-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-5-propionamido-pyrazol und m-Chlorperbenzoesäure als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (d) durch das folgende Formelschema darstellen:



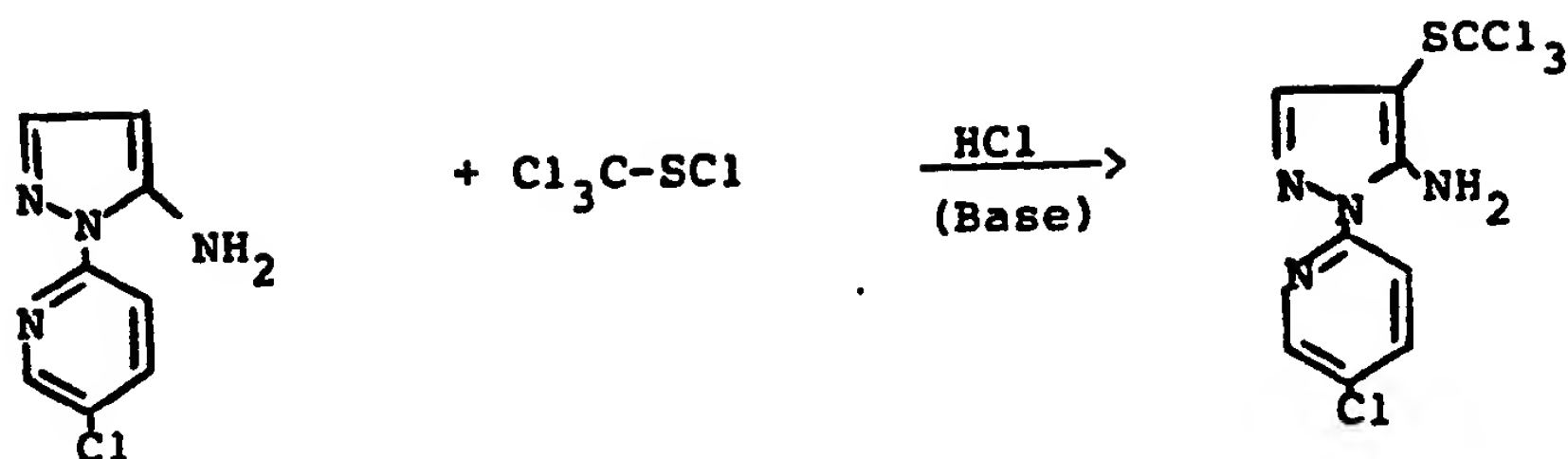
Verwendet man beispielsweise [(5-Amino-1-pyrid-2-yl)-pyrazol-4-yl]-thiocyanat und Methyljodid als Ausgangsstoffe und Natriumborhydrid als Reduktionsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (e-d) durch das folgende Formelschema darstellen:



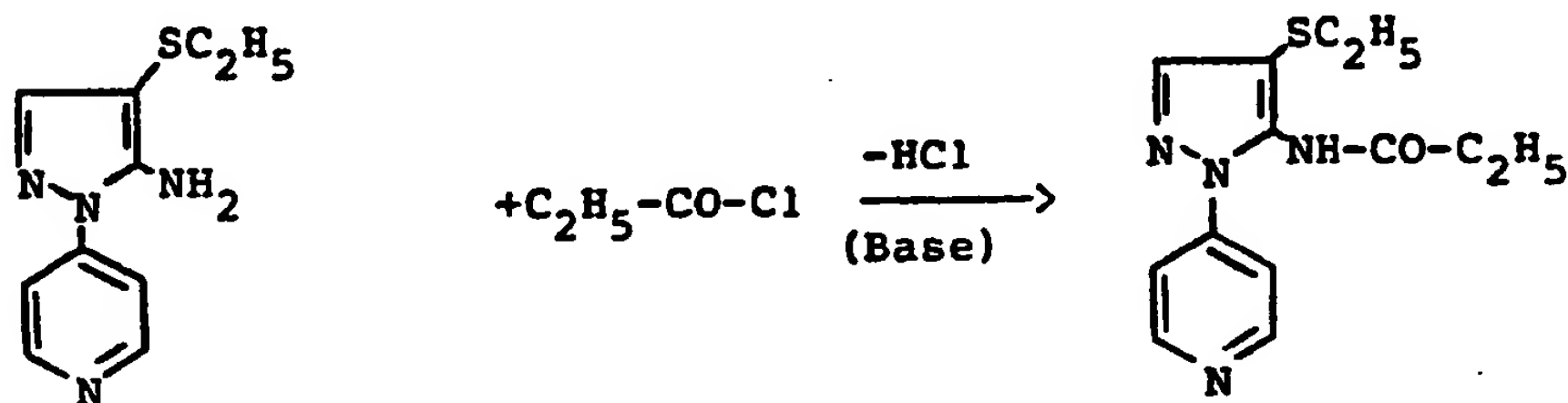
Verwendet man beispielsweise S,S'-Bis-[5-Amino-1-(3-chlor-5-trifluormethylthio-pyrid-2-yl)-pyrazol-4-yl]-disulfid und 4-Fluorbenzylbromid als Ausgangsstoffe, sowie Natriumdithionit als Reduktionsmittel, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (e-B) durch das folgende Formelschema darstellen:



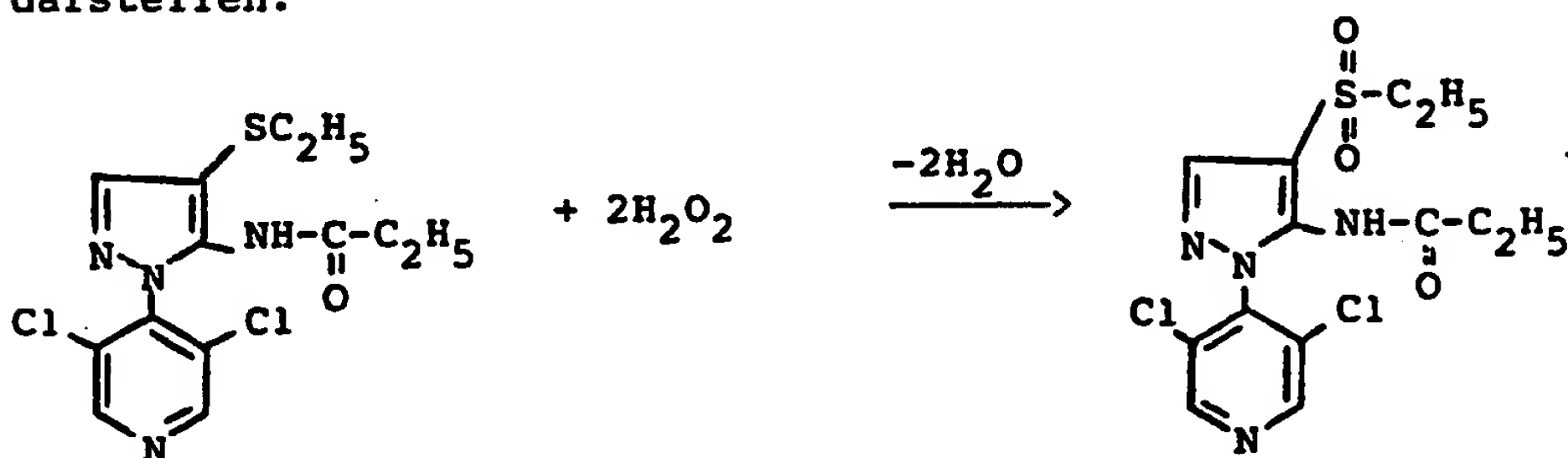
Verwendet man beispielsweise 5-Amino-1-(5-chlor-pyrid-2-yl)-pyrazol und Trichlormethylsulfenylchlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (f) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 5-Amino-4-ethylthio-1-pyrid-4-yl-pyrazol und Propionylchlorid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (g) durch das folgende Formelschema darstellen:



Verwendet man beispielsweise 4-Ethylthio-1-(3,5-dichlorpyrid-4-yl)-5-propionamido-pyrazol und Wasserstoffperoxid als Ausgangsstoffe, so läßt sich der Reaktionsablauf des Herstellungsverfahrens (h) durch das folgende Formelschema darstellen:



Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a-d) und (e-g) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Thiocyanato-5-amino-pyrazole sind durch die Formeln (IIa) bzw. (IIb) allgemein definiert. In der Formel (IIa) steht $R^{1'}$ vorzugsweise für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 Halogenatomen wie Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl oder Trifluormethyl, Ar' steht vorzugsweise für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl, wobei jeweils als Substituenten in Frage kommen:

Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxycarbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen außerdem jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest $-S(O)_m-R^5$

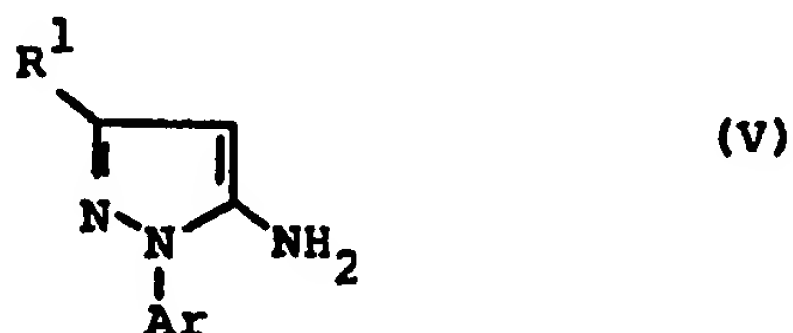
wobei

R^5 für Amino, sowie für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht und

m für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

In der Formel (IIb) steht $R^{1''}$ vorzugsweise für Wasserstoff und Ar'' vorzugsweise für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl wobei als Substituenten die bei Ar' genannten in Frage kommen.

Di 4-Thi cyanato-5-aminopyrazole der Form ln (IIa) bzw. (IIb) sind teilweise bekannt (vgl. z.B. Farmaco Ed. Sci. 38, 274-282 [1983]). Man erhält sie beispielsweise, wenn man 4-unsubstituierte 5-Aminopyrazole der Formel (V),



in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht und

Ar für substituiertes Phenyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht,

mit Ammoniumthiocyanat in Gegenwart von Brom und Essigsäure bei Temperaturen zwischen -20°C und $+20^{\circ}\text{C}$ umgesetzt.

Die zur Durchführung des Herstellungsverfahrens (a-B) und (e-B) als Ausgangsstoffe benötigten Bis-(pyrazolyl)-disulfide sind durch die Formeln (IIIa) bzw. (IIIb) allgemein definiert. In den Formeln (IIIa) und (IIIb) stehen die Reste $R^{1'}$ und $R^{1''}$ sowie Ar' und Ar'' vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Vorprodukte der Formeln (IIa) bzw. (IIb) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

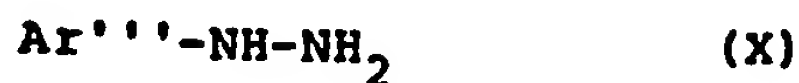
Die Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formeln (IIIa) bzw. (IIIb) sind noch nicht bekannt. Man erhält sie, wenn man die oben beschriebenen 4-Thiocyanato-5-amino-pyrazole der Formeln (IIa) bzw. (IIb) mit wässriger Salzsäure, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C umsetzt.

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a-α), (a-β), (e-α) und (e-β) weiterhin als Ausgangsstoffe erforderlichen Halogenide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) steht R^2 vorzugsweise für diejenigen Substituenten, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren 5-Aminopyrazolderivate der Formel (I) als bevorzugt für diesen Rest genannt wurden. Hal steht vorzugsweise für Chlor, Brom oder Iod. Die Halogenide der Formel (IV) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (b) und (f) und die zur Synthese der Vorprodukte der Formeln (IIa) und (IIb) als Ausgangsstoffe benötigten 4-unsubstituierten 5-Aminopyrazole sind durch die Formeln (Va) und (Vb) allgemein definiert. In den Formeln (Va) und (Vb) stehen die Reste $R^{1'}$ und $R^{1''}$ sowie Ar' und Ar'' vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Vorprodukte der Formeln (IIa) und (IIb) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die 4-unsubstituierten 5-Aminopyrazole der Formeln (Va) und (Vb) sind teilweise bekannt (vgl. z.B. J.Org.Chem. 36, 2972-2974 [1971] oder J.Heterocyclic Chemistry 7, 345-349 [1970]; C.A. 62: 13137c).

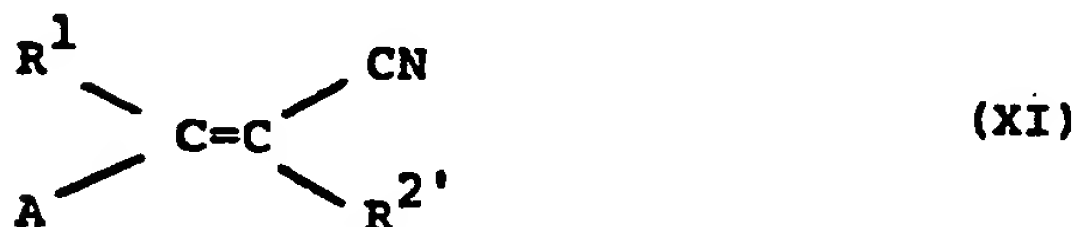
Man erhält sie beispielsweise, wenn man Arylhydrazine der Formel (X),



in welcher

Ar''' für substituiertes Phenyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht,

mit Acrylnitrilderivaten der Formel (XI),



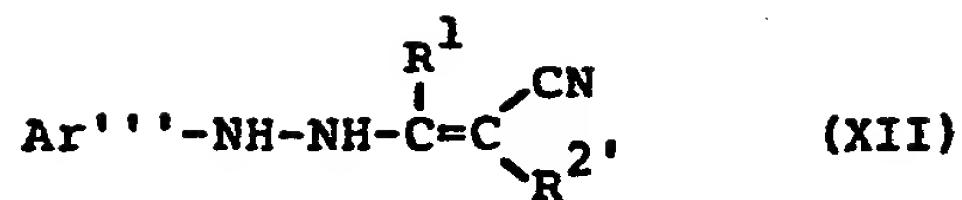
in welcher

R¹ für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

R^{2'} für Wasserstoff oder Alkoxycarbonyl steht und

A für Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Amino oder Dialkylamino steht,

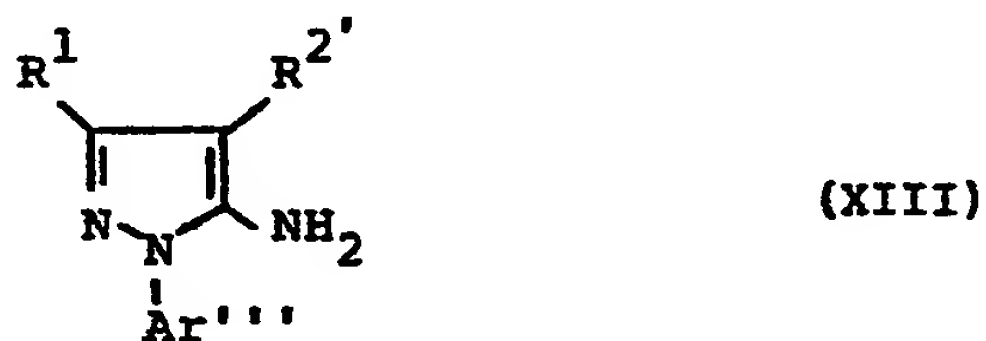
entweder zunächst in einer 1. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethanol oder Eisessig und gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels wie beispielsweise Natriumacetat bei Temperaturen zwischen -20°C und +20°C umgesetzt zu den Arylhydrazinderivaten der Formel (XII),



in welcher

Ar''' , R^1 und $\text{R}^{2'}$ die oben angegebene Bedeutung haben,

und diese in einer 2. Stufe, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethylenglykolmonoethylether bei Temperaturen zwischen $+50^\circ\text{C}$ und $+150^\circ\text{C}$ cyclisiert, oder in einem Reaktionsschritt ohne Isolierung der Zwischenstufe der Formel (XII), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels wie beispielsweise Ethylenglykolmonoethylether bei Temperaturen zwischen $+50^\circ\text{C}$ und $+150^\circ\text{C}$ direkt cyclisiert zu den 5-Aminopyrazolen der Formel (XIII)



in welcher

R^1 , $\text{R}^{2'}$ und Ar''' die oben angegebene Bedeutung haben,

und in dem Fall, wo $\text{R}^{2'}$ für Alkoxycarbonyl steht, die Verbindungen der Formel (XIII) in allgemein üblicher Art und Weise, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol oder Isopropanol sowie gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Bromwasserstoffsäure bei Temperaturen zwischen 50°C und 150°C verseift und decarboxyliert.

Die Arylhydrazine der Formel (X) sind bekannt (vgl. z.B. US-PS 4 127 575; US-PS 3 609 158; DE-OS 2 558 399; J. Chem. Soc. C, 1971, 167-174) oder lassen sich nach prinzipiell bekannten Verfahren in einfacher analoger Weise herstellen (vgl. z.B. Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie" Band X, 2 S.203, Thieme Verlag Stuttgart 1967).

Die Acrylnitrilderivate der Formel (XI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (b) und (f) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Sulfenylhalogenide sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) steht R^2 vorzugsweise für diejenigen Substituenten, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Rest genannt wurden. Hal' steht vorzugsweise für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

Die Sulfenylhalogenide der Formel (VI) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (c) und (g) als Ausgangsstoffe benötigten 4-substituierten 5-Aminopyrazole sind durch die Formeln (Ic) und (Ie) allgemein definiert. In diesen Formeln (Ic) und (Ie) stehen $R^{1'}$ und $R^{1''}$ sowie Ar' und Ar'' vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Vorprodukte der Formeln (IIa) und (IIb) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. R^2 steht vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diesen Rest genannt wurden.

Die 4-substituierten 5-Aminopyrazole der Formeln (Ic) und (Ie) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der Herstellungsverfahren (a-d), (a-B) oder (b) bzw. (e-d), (e-B) oder (f).

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (c) und (g) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Acylierungs- oder Alkylierungsmittel sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel (VII) steht R^6 vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen und außerdem für einen Rest $-C-R^4$,
 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{X} \end{array}$

wobei X und R^4 vorzugsweise für diejenigen Reste stehen, die schon bei der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) für diese Reste genannt wurden.

A steht vorzugsweise für Chlor, Brom, Iod, p-Toluolsulfonyloxy, Alkoxysulfonyloxy oder Acyloxy. Die Alkylierungs- und Acylierungsmittel der Formel (VII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die alternativ zur Durchführung der Herstellungsverfahren (c) und (g) als Ausgangsstoffe verwendbaren Iso(thio)cyanate sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel steht X vorzugsweise für Sauerstoff oder Schwefel und R^7 steht vorzugsweise für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei als Substituenten in Frage kommen: Halogen, jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen und im Fall des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.

R^7 steht insbesondere für Methyl, Ethyl und gegebenenfalls ein- bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl.

Die Iso(thio)cyanate der Formel (VIII) sind ebenfalls allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (d) und (h) als Ausgangsstoffe benötigten 5-Aminopyrazole sind durch die Formeln (Id) bzw. (If) allgemein definiert. In diesen Formeln (Id) und (If) stehen $R^{1'}$ und $R^{1''}$ sowie Ar' und Ar'' vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der Vorprodukte der Formeln (IIa) und (IIb) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden. R^2 und R^3 stehen vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Reste genannt wurden.

Die 5-Aminopyrazole der Formeln (Id) und (If) sind erfindungsgemäße Verbindungen und erhältlich mit Hilfe der Herstellungsverfahren (a- α), (a- β), (b) oder (c) bzw. (e- α), (e- β), (f) oder (g).

Die zur Durchführung der Herstellungsverfahren (d) und (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Oxidationsmittel sind durch die Formel (IX) allgemein definiert. In dieser Formel (IX) steht R vorzugsweise für Wasserstoff, für Acetyl, für Propionyl, für Trifluoracetyl oder für gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, wie beispielsweise 3-Chlorbenzoyl oder 4-Nitrobenzoyl. Die Oxidationsmittel der Formel (IX) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a- α) und (a- β) sowie (e- α) und (e- β) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage.

Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder diethylether oder Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol.

Mit besonderem Vorteil verwendet man als Verdünnungsmittel den im Alkylrest dem Halogenid der Formel (IV) entsprechenden Alkohol, d.h. beispielsweise bei Verwendung von Methyl-iodid als Halogenid der Formel (IV) kommt mit besonderem Vorzug Methanol als Verdünnungsmittel in Frage.

Als Reduktionsmittel zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a- α) und (e- α) verwendet man vorzugsweise komplexe Hydride wie Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumborhydrid oder Natriumborhydrid. Besonders geeignet ist Natriumborhydrid.

Als Reduktionsmittel zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a- β) und (e- β) kommen alle üblicherweise für Disulfidspaltungen verwendbaren Reduktionsmittel in Frage. Mit besonderem Vorzug verwendet man Dithionite, wie beispielsweise Natriumdithionit.

Die Herstellungsverfahren (a- α), (a- β), (e- α) und (e- β), werden in Gegenwart einer geeigneten Base durchgeführt. Vorzugsweise verwendet man Alkalimetallhydroxide oder-carbonate, wie beispielsweise Natrium- oder Kaliumhydroxid oder Natrium- oder Kaliumcarbonat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der Herstellungsverfahren (a-1), (a-8), (c-1) und (e-8) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und +120°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen +20°C und +90°C.

Zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a-1) bzw. (e-1) setzt man pro Mol an 4-Thiocyanato-5-aminopyrazol der Formel (IIa) bzw. (IIb) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 Mol an Halogenid der Formel (IV) und 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,0 Mol an Reduktionsmittel sowie 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Mol an Base ein. Dabei setzt man zunächst das 4-Thiocyanato-5-aminopyrazol der Formel (IIa) bzw. (IIb) in dem betreffenden Verdünnungsmittel unter Verwendung einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre mit dem Reduktionsmittel um und setzt nach beendeter Reaktion die Base und das Halogenid der Formel (IV) zu. Die Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formel (Ia) bzw. (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Zur Durchführung der Herstellungsverfahren (a-8) bzw. (e-8) setzt man pro Mol an Bis-(pyrazolyl)-disulfid der Formel (IIIa) bzw. (IIIb) im allgemeinen 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,5 Mol an Halogenid der Formel (IV) und 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,8 bis 2,0 Mol an Reduktionsmittel sowie 1,0 bis 5,0 Mol, vorzugsweise 1,5 bis 3,0 Mol an Base ein. Dabei setzt man zunächst das Bis-(pyrazolyl)-disulfid der Formel (IIIa) bzw. (IIIb) in dem betreffenden Verdünnungsmittel in Gegenwart der Base bei der entsprechenden Reaktionstemperatur mit dem Reduktionsmittel um, setzt nach einigen Stunden das Halogenid der Formel (IV) zu und erwärmt eine weitere Stunde auf die erforderliche Reaktionstemperatur. Die Aufarbeitung und Isolierung der Re-

aktionsprodukte der Formeln (Ia) bzw. (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der Herstellungsverfahren (b) und (f) kommen inerte organische Lösungsmittel in Frage.

Hierzu gehören insbesondere aliphatische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Ether, wie Diethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, Ketone, wie Aceton oder Butanon, Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril, Amide, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid, Ester, wie Essigsäureethylester oder Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid.

Die Herstellungsverfahren (b) und (f) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt.

Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören beispielsweise Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid, Alkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, N,N-Dimethylanilin, Pyridin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der Herstellungsverfahren (b) und (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+120^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und $+50^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung der Herstellungsverfahren (b) und (f) setzt man pro Mol an 4-unsubstituiertem 5-Amino-pyrazol der Formel (Va) bzw. (Vb) im allgemeinen 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Sulfenylhalogenid und 1,0 bis 2,5 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 1,5 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formeln (Ia) und (Ib) erfolgt nach allgemein üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der Herstellungsverfahren (c) und (g) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man die bei der Beschreibung der Herstellungsverfahren (b) und (f) genannten organischen Lösungsmittel als Verdünnungsmittel.

Die Herstellungsverfahren (c) und (g) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt. Als solche kommen insbesondere die bei der Beschreibung der Herstellungsverfahren (b) und (f) genannten organischen und anorganischen Basen in Frage.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der Herstellungsverfahren (c) und (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+80^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen -10°C und $+40^{\circ}\text{C}$.

Zur Durchführung der Herstellungsverfahren (c) und (g) setzt man pro Mol an 4-substituierten 5-Amino-pyrazol der Formel (Ic) bzw. (Ie) im allgemeinen 1,0 bis 10,0 Mol, vorzugsweise 1,0 bis 5,0 Mol an Acylierungs- oder Alkylierungsmittel der Formel (VII) bzw. Iso(thio)cyanat der Formel (VIII) und gegebenenfalls 1,0 bis 5,0 Mol an Säurebindemittel ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte der Formeln (Ia) bzw. (Ib) erfolgt nach allgemein

bekannten, üblichen Verfahren.

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der Herstellungsverfahren (d) und (h) kommen ebenfalls inerte organische Lösungsmittel in Frage.

Vorzugsweise verwendet man Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Hexan oder Petrolether; chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,2-Dichlorethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol; Ether, wie Diethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran; Carbonsäuren, wie Essigsäure oder Propionsäure, oder dipolar aprotische Lösungsmittel, wie Acetonitril, Aceton, Essigsäureethylester oder Dimethylformamid.

Die Herstellungsverfahren (d) und (h) können gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise verwendbaren organischen und anorganischen Säurebindemittel in Frage. Vorzugsweise verwendet man Erdalkali- oder Alkalimetallhydroxide, -acetate oder -carbonate, wie beispielsweise Calciumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat oder Natriumcarbonat.

Die Herstellungsverfahren (d) und (h) können gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt werden. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Schwefeloxidationen verwendbaren üblichen Katalysatoren in Frage. Beispielhaft genannt sei in diesem Zusammenhang Ammoniummolybdat.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der Herstellungsverfahren (d) und (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und $+70^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und $+50^{\circ}\text{C}$.

Le A 23 753

Zur Durchführung der Herstellungsverfahren (d) und (h) setzt man pro Mol an 5-Aminopyrazol der Formel (Id) bzw. (If) im allgemeinen 0,8 bis 1,2 Mol, vorzugsweise äquimolare Mengen Oxidationsmittel der Formel (IX) ein, wenn man die Oxidation des Schwefels auf der Sulfoxidstufe unterbrechen will. Zur Oxidation zum Sulfon setzt man pro Mol an 5-Aminopyrazol der Formel (Id) bzw. (If) im allgemeinen 1,8 bis 3,0 Mol, vorzugsweise doppelt molare Mengen an Oxidationsmittel der Formel (IX) ein. Die Reaktionsführung, Aufarbeitung und Isolierung der Endprodukte der Formel (Ia) bzw. (Ib) erfolgt nach üblichen Verfahren.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus asperatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria*, *migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp..

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes* spp., *Damalinea* spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae,
Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis
fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus
arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus,
Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella
aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora
gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimantobia brumata,
Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella
maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea,
Lymantria spp. Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis
citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias
insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra
brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera
spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris
spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella,
Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella,
Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reti-
culana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona
magnanima, Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum,
Rhizophorthera dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides
obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa
decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp.,
Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria
spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus
spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus,
Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp.,

Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psyllodes, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomya spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomya hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptura oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp..

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) zeichnen sich durch eine hohe insektizide, akarizide und nematizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich insbesondere gegen pflanzenschädigende Insekten, wie beispielsweise gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) oder gegen die Larven der Meerrettichblattkäfer (*Phaedon cochleariae*), sowie gegen pflanzenschädigende Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen. Sie eignen sich daneben hervorragend zur Bekämpfung von Bodeninsekten und Nematoden und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung von *Phorbia antiqua*-Maden oder von Nematoden der Gattung *Meloidogyne incognita* einsetzen. Auch eine nennenswerte wurzelsystemische Wirkung, beispielsweise gegen *Phaedon cochleariae*-Larven ist hervorzuheben. Die nematizide Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe läßt sich auch im *in vitro* Test beispielsweise gegen endoparasitisch lebende Nematoden der Gattung *Caenorhabditis elegans* bestätigen.

Außerdem besitzen die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) eine hohe Wirkung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge und lassen sich beispielsweise zur Bekämpfung der orientalischen Schabe (*Blatta orientalis*) oder zur Bekämpfung des gemeinen Kornkäfers (*Sitophilus granarius*) einsetzen. Darüber hinaus lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von parasitisch lebenden Warmblüterschädlingen, (sowohl Ekto- als auch Endoparasiten), wie beispielsweise gegen die Larven der Goldfliege (*Lucilia cuprina*), gegen Rinderzecken (*Boophilus microplus*), gegen Räudemilben (*Psoroptes ovis*), gegen Stechfliegen (*Stomoxys calcitrans*) oder gegen die Weideviehfliege (*Musca autumnalis*) einsetzen.

Daneben besitzen die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) auch eine gute fungizide Wirksamkeit und lassen sich zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten wie beispielsweise gegen den Erreger der Reisfleckenkrankheit (*Pyricularia oryzae*) oder gegen Schorf- und Botrytis-Erreger einsetzen.

In entsprechenden Aufwandmengen zeigen die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe der Formel (I) darüber hinaus eine herbizide Wirksamkeit.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthalin, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Äther und Ester, Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organi-

schen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variiert werden. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

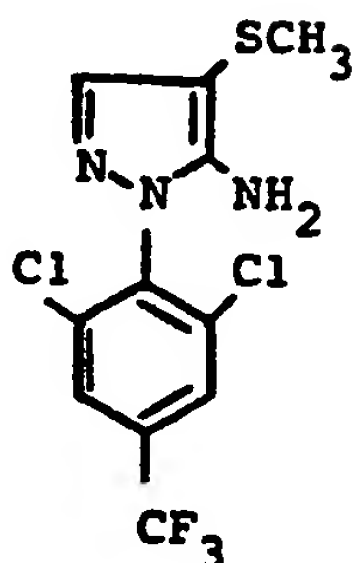
Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Insekten, Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesen Gebieten in bekannter Weise, wie durch äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns.

Die biologische Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden.

Herstellungsbeispiele

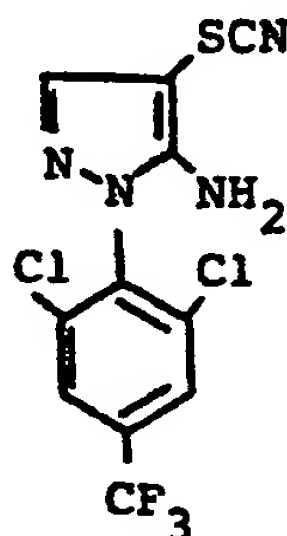
Beispiel 1



8 g (0,023 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol-4-ylthiocyanat in 100 ml absolutem Methanol werden bei Raumtemperatur in einer Stickstoffatmosphäre portionsweise mit 1,6 g (0,042 Mol) Natriumborhydrid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man 45 Minuten bei Raumtemperatur und gibt dann eine Lösung von 2,4 g (0,042 Mol) Kaliumhydroxid in 40 ml absolutem Methanol und danach tropfenweise 6,0 g (0,042 Mol) Methyljodid zu. Nach beendeter Zugabe rührt man 30 Minuten bei Raumtemperatur, engt im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in Wasser auf, extrahiert mehrmals mit Chloroform, trocknet über Natriumsulfat, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und kristallisiert das zurückbleibende Öl aus Petrolether.

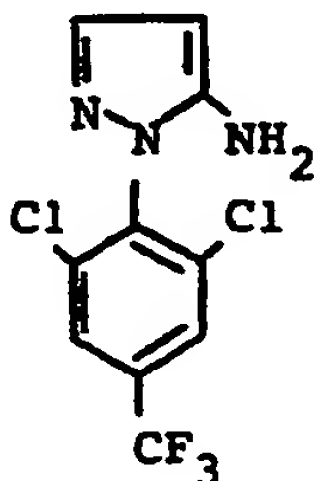
Man erhält 6,1 g (78 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-methylthiopyrazol vom Schmelzpunkt 106°C-108°C.

Herstellung der Ausgangsverbindung



Zu 20,5 g (0,07 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluor-methylphenyl)-pyrazol und 10,7 g (0,14 Mol) Ammoniumthio-cyanat in 300 ml Eisessig tropft man bei 10°C unter Rühren 11,2 g (0,07 Mol) Brom in 70 ml Eisessig und rührt nach beendeter Zugabe weitere 10 Minuten bei +10°C. Zur Aufarbei-tung gießt man den Ansatz auf Eis, stellt durch Zugabe von konzentrierter wässriger Ammoniaklösung auf pH 9 ein, saugt den ausgefallenen Feststoff ab und trocknet ihn.

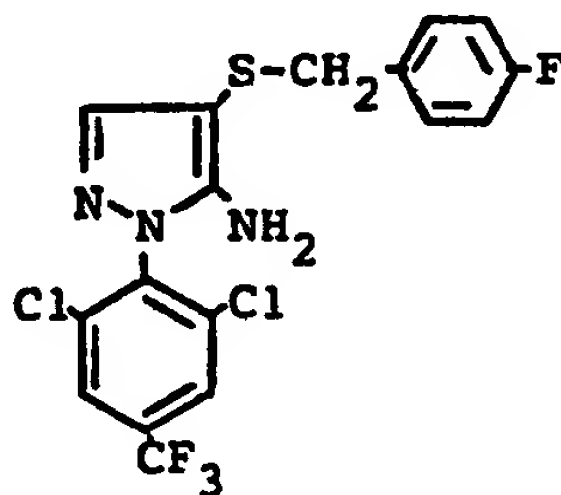
Man erhält 22,9 g (93 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2,6-di-chlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol-4-yl-thiocyanat vom Schmelzpunkt 137°C.



24,5 g (0,1 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenyl-hydrazin werden mit 20 mg Ethylendiamin-tetraessigsäure-Dinatrium-salz (= Titriplex III) in 150 ml Methanol bei Rückflußtemperatur tropfenweise mit 25 ml (27,6 g/0,3 Mol) 2-Chloracrylnitril versetzt. Nach beendeter Zugabe erhitzt man weitere 8 Stunden auf Rückflußtemperatur, tropft dann 9 ml (0,16 Mol) 96%-ige Schwefelsäure zu und erhitzt weitere 6 Stunden auf Rückflußtemperatur. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 33,5 g (0,3 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt. Nach 4 Stunden entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 500 ml Wasser auf und rührt 10 Stunden bei Raumtemperatur. Man filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet im Vakuum bei 50°C.

Man erhält 28,5 g (96 % der Theorie) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 103°C-105°C.

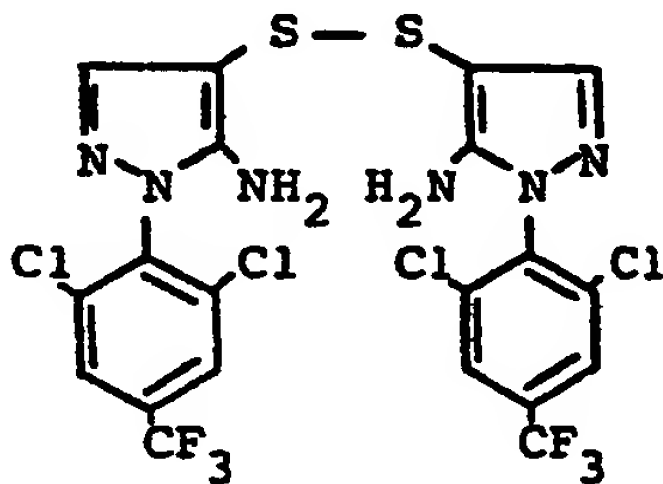
Beispiel 2



4,35 g (6,6 mMol) S,S'-Bis-[5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol-4-yl]-disulfid, 0,5 g (13 mMol) Natriumhydroxid und 2,3 g (13 mMol) Natriumdithionit werden in einem Gemisch aus 80 ml Ethanol und 80 ml Wasser 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Dann gibt man 2,45 g (13 mMol) 4-Fluorbenzylbromid zu und erhitzt eine weitere Stunde unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung engt man im Vakuum auf die Hälfte des Volumens ein, extrahiert mehrfach mit Chloroform, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Verrühren mit Petrolether.

Man erhält 4,2 g (73 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-(4-fluorbenzylthio)pyrazol vom Schmelzpunkt 112°C-113°C.

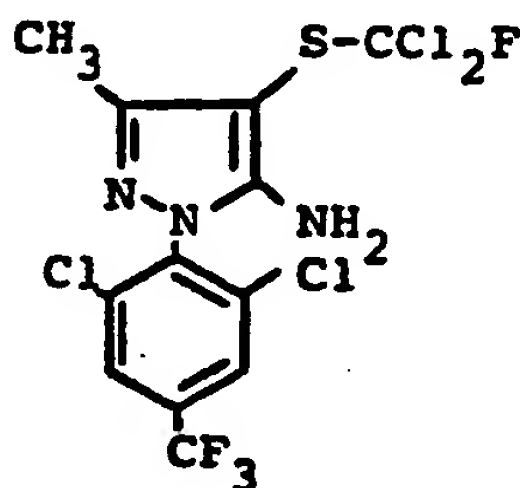
Herstellung der Ausgangsverbindung



11,9 g (0,04 Mol) 5-Amin -1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-pyrazol-4-ylthiocyanat in einer Mischung aus 300 ml Ethanol und 300 ml Wasser werden nach Zugabe von 80 ml 10 normaler Chlorwasserstoffsäure 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung engt man im Vakuum auf die Hälfte des Volumens ein und saugt den ausgefallenen Feststoff ab.

Man erhält 10,4 g (80 % der Theorie) an S,S'-Bis-[5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-pyrazol-4-yl]-disulfid vom Schmelzpunkt 148°C-150°C.

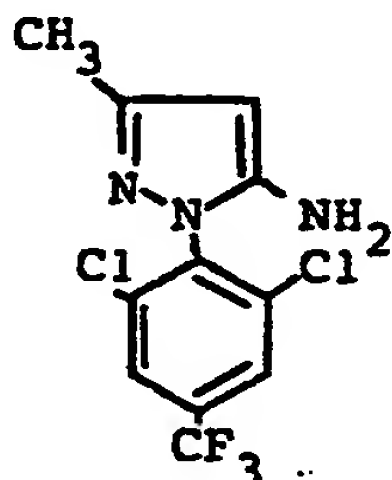
Beispiel 3



35,4 g (0,114 Mol) 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethyl-phenyl)-3-methyl-pyrazol und 10 ml (0,125 Mol) wasserfreies Pyridin in 150 ml Dichlormethan werden bei 0°C bis 5°C unter Rühren tropfenweise mit 12,6 ml (0,12 Mol) Dichlorfluor-methansulfenylchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe rührt man weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur, gibt 100 ml Dichlormethan zu und wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Natriumbicarbonatlösung und wässriger Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

Man erhält 49,5 g (98 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-4-dichlorfluormethylsulfenyl-3-methyl-pyrazol vom Schmelzpunkt 131°C.

Herstellung der Ausgangsverbindung

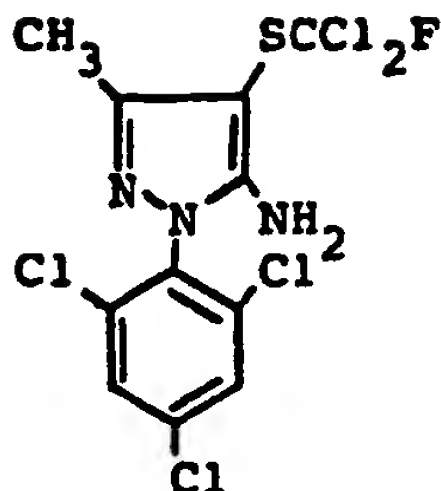


61,25 g (0,25 Mol) 2,6-Dichlor-4-trifluormethylphenylhydrazin und 21 g (0,25 Mol) Diacetonitril in 500 ml Ethanol werden 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zu der erkalteten Reaktionsmischung gibt man 4 ml konzentrierte Schwefelsäure und erhitzt für weitere 4 Stunden auf 60°C. Zur Aufarbeitung wird die Mischung im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und mit 25 prozentiger wässriger Ammoniaklösung alkalisch gestellt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 62 g (80 % der Theorie) an 5-Amino-1-(2,6-dichlor-4-trifluormethylphenyl)-3-methyl-pyrazol als glasartige Substanz.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ = 2,23; 3,50; 5,49; 7,68 ppm

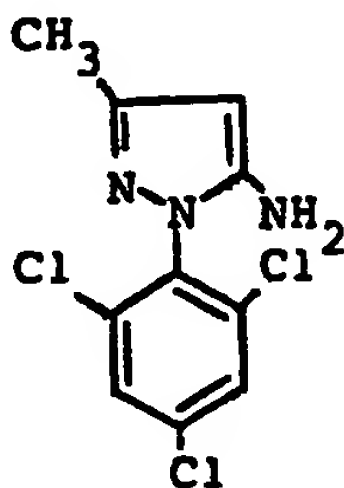
Beispiel 4



27,7 g (0,1 Mol) 5-Amino-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorophenyl)-pyrazol und 10 ml (0,125 Mol) wasserfreies Pyridin in 150ml Dichlormethan werden bei 0°C bis 5°C tropfenweise unter Rühren mit 12,6 ml (0,12 Mol) Dichlorfluormethansulfenylchlorid versetzt und 30 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung gibt man 100 ml Dichlormethan zu, wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Natriumcarbonatlösung und Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

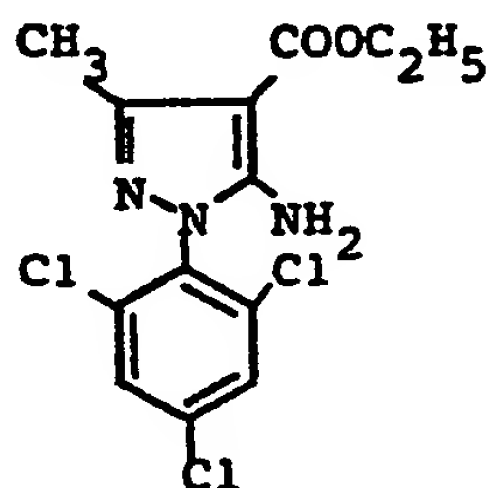
Man erhält 38,2 g (93 % der Theorie) an 5-Amino-4-dichlorfluormethylsulfenyl-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorophenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 125 - 127°C.

Herstellung der Ausgangsverbindung



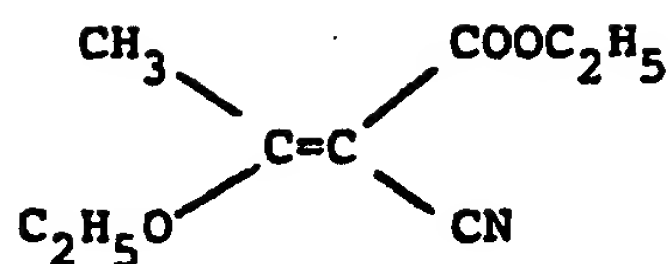
34,8 g (0,1 Mol) 5-Amino-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol-4-ylcarbonsäureethylester werden in einer Mischung aus 250 ml 48 prozentiger Bromwasserstoffsäure und 25 ml Isopropanol mehrere Stunden auf 120°C erhitzt. Nach beendeter Reaktion setzt man 200 ml Wasser zu, stellt mit 10 prozentiger Natriumhydroxidlösung auf pH 7 bis 8 ein und saugt den ausgefallenen Feststoff ab.

Man erhält 18 g (65 % der Theorie) an 5-Amino-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 111°C-113°C.



Eine Lösung aus 21,2 g (0,1 Mol) 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin und 18,3 g (0,1 Mol) 2-Cyan-3-ethoxy-2-butensäureethylester in 250 ml Ethanol wird 14 Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann im Vakuum eingeeengt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

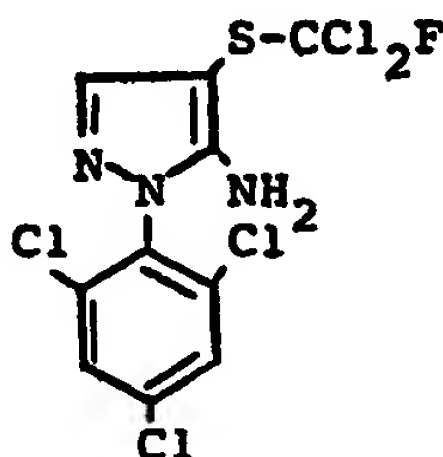
Man erhält 22 g (63 % der Theorie) an 5-Amino-3-methyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol-4-ylcarbonsäureethylester vom Schmelzpunkt 150°C.



113 g (1 Mol) Cyanessigsäureethylester, 162 g (1 Mol) Triethylorthoacetat und 204 g (2 Mol) Acetanhydrid werden unter Rückfluß erhitzt, wobei Essigsäureethylester langsam abdestilliert und die Reaktionstemperatur auf 140°C ansteigt. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Man erhält 57 g (32 % der Theorie) an 2-Cyan-3-ethoxy-2-butensäureethylester vom Siedepunkt 150°C bei 24 mbar und vom Schmelzpunkt 70°C (Umkristallisation aus Isopropanol).

Beispiel 5

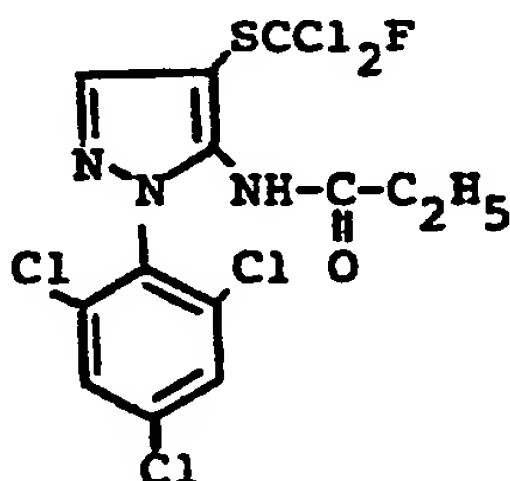


30 g (0,114 Mol) 5-Amino-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol und 10 ml (0,125 Mol) wasserfreies Pyridin in 150 ml Methylenchlorid werden bei 0°C bis 5°C mit 12,6 ml (0,12 Mol) Dichlorfluormethansulfenylchlorid versetzt und 30 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung gibt man 100 ml Methylenchlorid zu und wäscht nacheinander mit verdünnter Salzsäure,

Wasser, Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung, trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum.

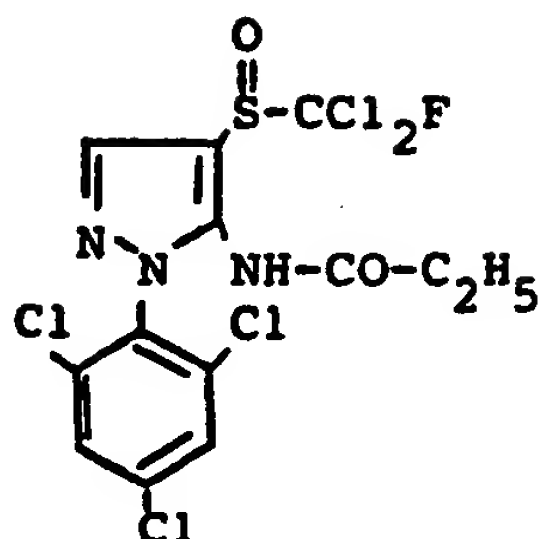
Man erhält 44,5 g (98,7 % der Theorie) an 5-Amino-4-dichlorfluormethansulfenyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 101°C bis 106 °C.

Beispiel 6



13,0 g (0,029 Mol) 5-Amino-4-dichlorfluormethylsulfenyl-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol werden mit 50 ml Propionsäureanhydrid und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird dann in 100 ml eisgekühltes Methanol eingetropft, eine Stunde nachgerührt und anschließend zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, nacheinander mit Wasser, Natriumbicarbonatlösung und Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

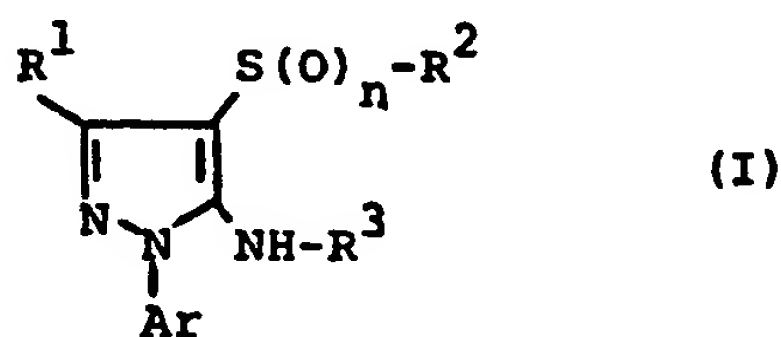
Man erhält 8,9 g (68 % der Theorie) an 4-Dichlorfluormethansulfenyl-5-propionamido-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 129°C.

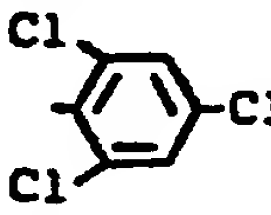
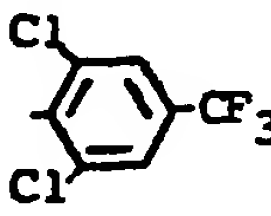
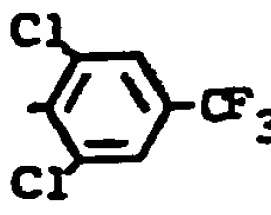
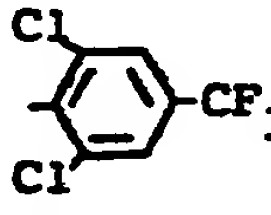
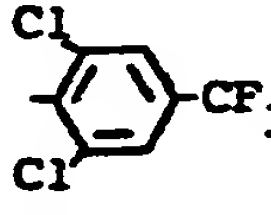
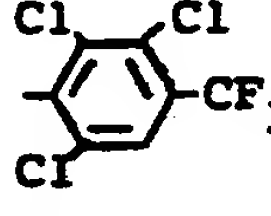
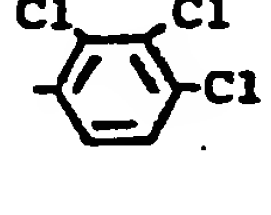
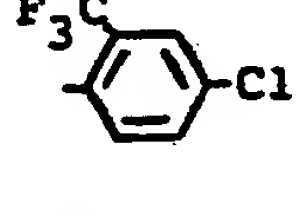
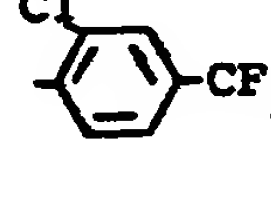
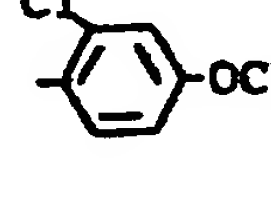
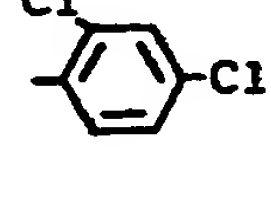
Beispiel 7

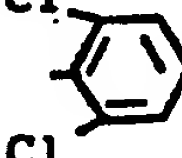
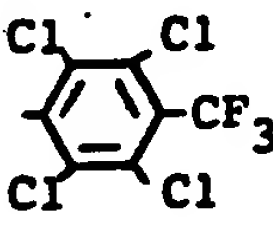
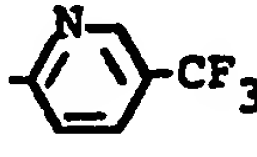
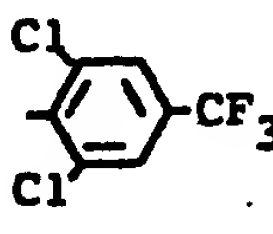
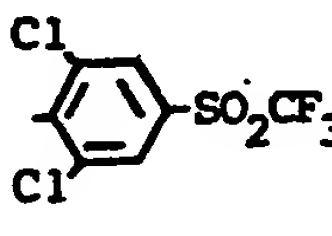
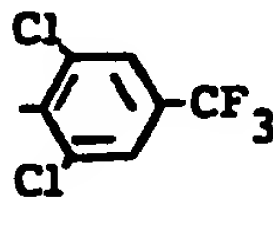
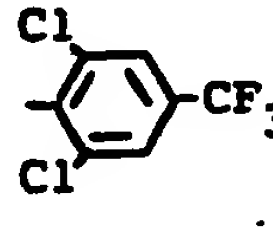
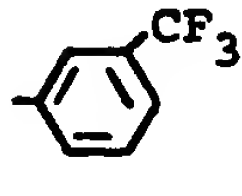
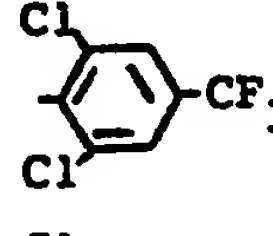
3 g (6,6 mMol) 4-Dichlorfluormethansulfinyl-5-propionamido-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol und 1,5 g (8,7 mMol) m-Chlorperbenzoesäure in 10 ml Dichlormethan werden 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, das Filtrat nacheinander mit Natriumbicarbonat-, Natriumthiosulfat-, nochmals mit Natriumbicarbonat- und dann mit Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum vom Lösungsmittel befreit.

Man erhält 2,8 g (90,2 % der Theorie) an 4-Dichlorfluormethylsulfinyl-5-propionamido-1-(2,4,6-trichlorphenyl)-pyrazol vom Schmelzpunkt 146°C.

In entsprechender Weise und gemäß den allgemeinen Herstellungsangaben erhält man die folgenden 5-Aminopyrazolderivate der allgemeinen Formel (I):



Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
8	H	CCl ₂ F	CH ₃ -CH ₂ -CO		2	Fp 139°C
9	H	CF ₃	CH ₃ -CO		0	Fp 131-138°C
10	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 99-105°C
11	H	CCl ₂ F	H		1	Fp 55-62°C
12	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 135-138°C
13	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 60-65°C
14	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 55-62°C
15	H	CCl ₂ F	H		0	NMR (3-H, Pyr.) 7.57 ppm (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
16	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 81-87°C
17	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 77°C
18	H	CCl ₂ F	H		0	NMR 01, (3-H, Pyr.) 7.61 ppm (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)

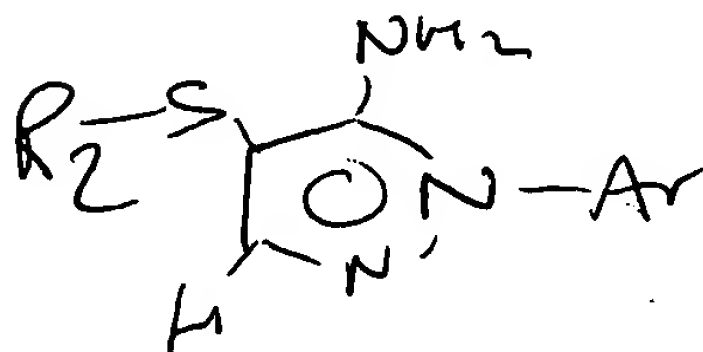
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
19	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 112-121°C
20	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 55-61°C
21	H	CCl ₂ F	H		0	NMR δ _H (3-H, Pyr.) 7.58 ppm (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
22	H	CCl ₂ F	CH ₃		0	Fp 107-110°C
23	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 148-153°C
24	H	CCl ₃	H		0	Fp 75-88°C
25	H	CF ₃	H		0	Fp 86-94°C
26	H		H		0	NMR δ _H (3-H, Pyr.) 7.64 ppm (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)

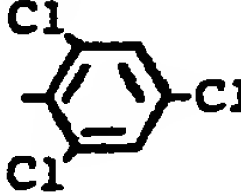
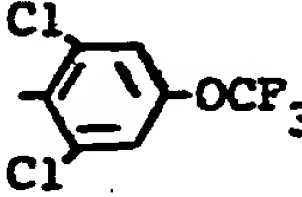
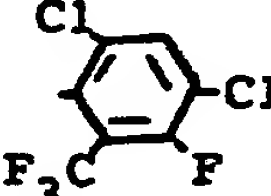
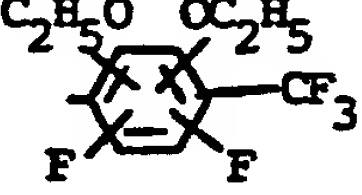
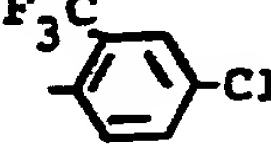
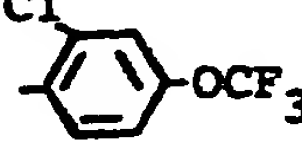
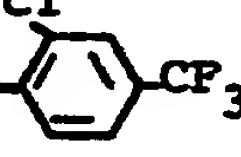
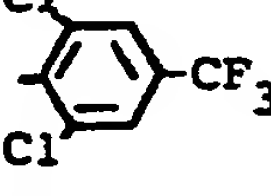
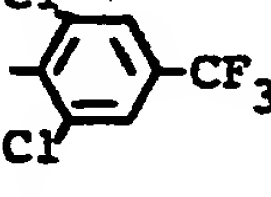
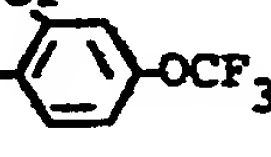
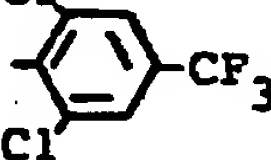
27

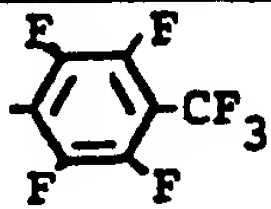



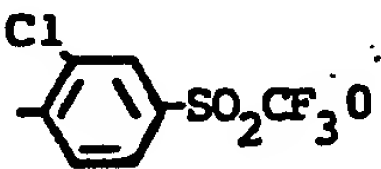



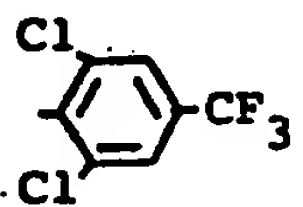
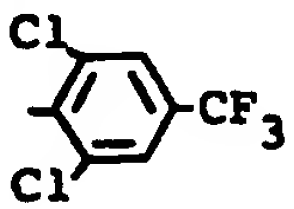
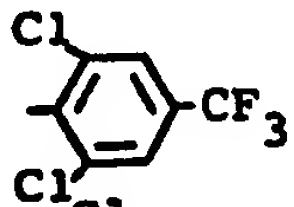
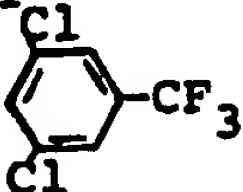
26

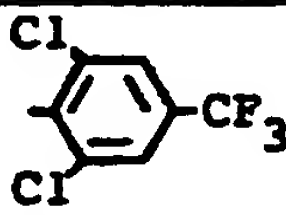
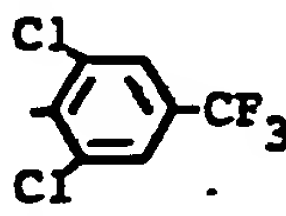
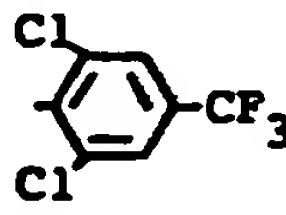
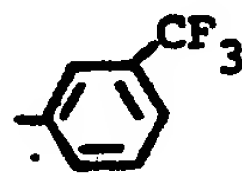
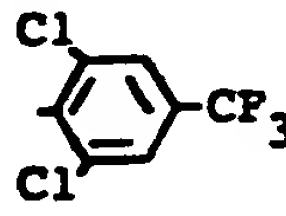
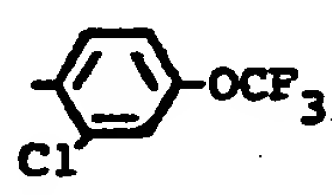
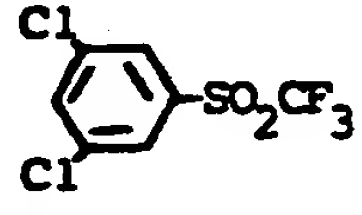
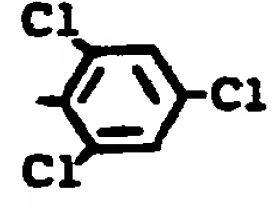
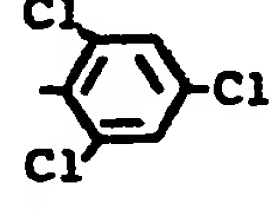
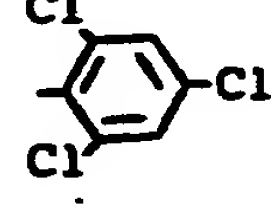
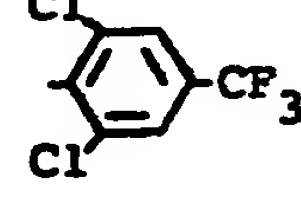
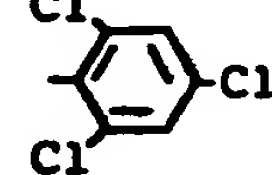
28

29

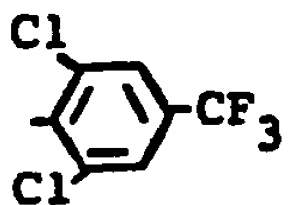
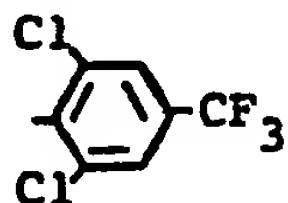

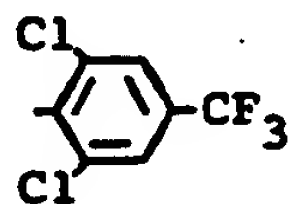
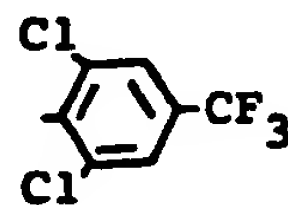
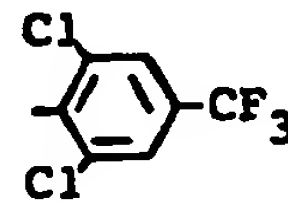
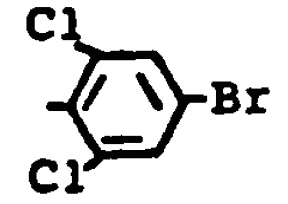


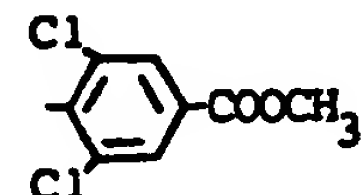





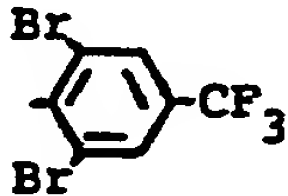
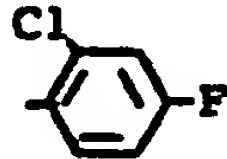
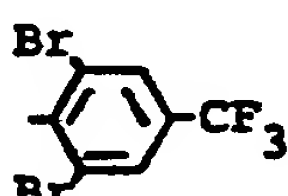
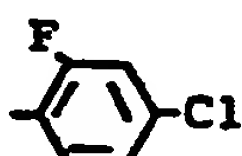
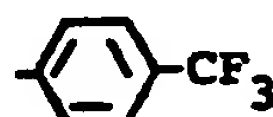
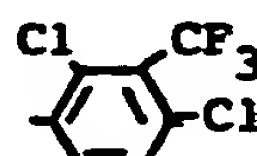
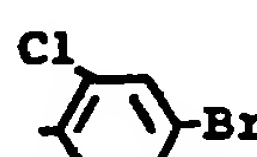
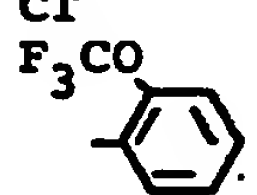
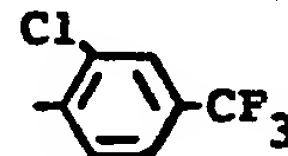
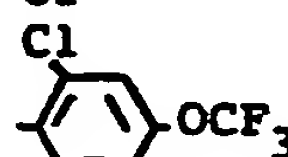
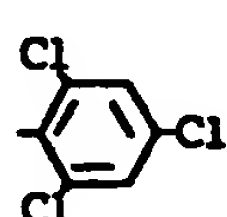
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
30	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 63-69°C
31	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 101-107°C
32	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: Öl (3-H, Pyr.) 7,67 ppm (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
33	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: Öl (3-H, Pyr.) 7,70 ppm (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
34	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 61-65°C
35	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 117-124°C
36	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 132-137°C
37	H	CF ₃	H		2	Fp 57-63°C
38	H	CF ₃	H		1	Fp 86-92°C
39	H	CCl ₂ F	H		1	Fp 45-55°C
40	H	-CF ₂ -CCl ₂ F	H		0	Fp 117-119°C

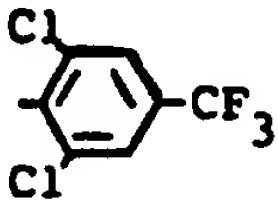
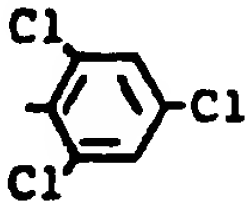
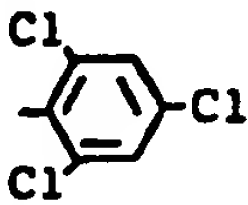
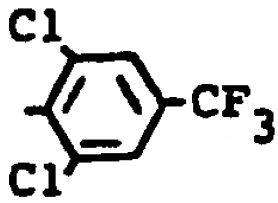
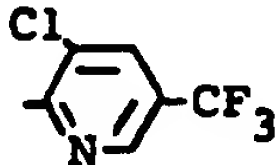
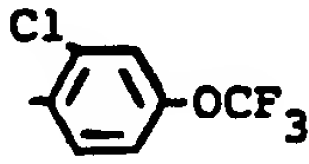
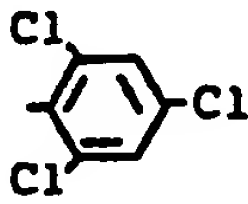
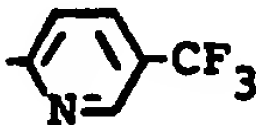
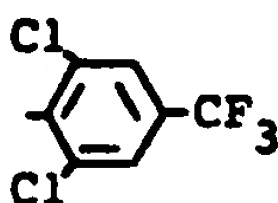
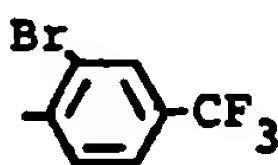
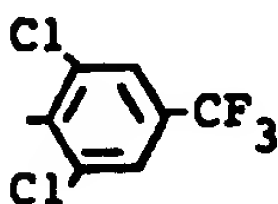
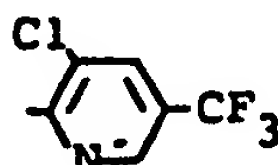
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
41	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: δ _H (3-H, Pyr.) 7,73 (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
42	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp 69-70°C
43	CH ₃	CCl ₂ F	C ₂ H ₅ CO		0	Fp 194°C
44	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	Fp 94-95°C
45	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp 108-110°C
46	CH ₃	CCl ₂ F	C ₂ H ₅ CO		1	Fp 174°C
47	CH ₃	CCl ₂ F	C ₂ H ₅ CO		2	Fp 208°C
48	CH ₃	CCl ₂ F	H		1	NMR: δ _H 3-CH ₃ (Pyr.), S, 2,27 ³ ppm (CDCl ₃ /TMS)
49	CH ₃	CCl ₂ F	C ₂ H ₅ CO		0	Fp 128-130°C
50	CH ₃	CCl ₂ F	C ₂ H ₅ CO		2	Fp 179°C
51	CH ₃	CCl ₂ F	H		1	Fp 63-64°C
51a	H	CClF ₂	H		0	

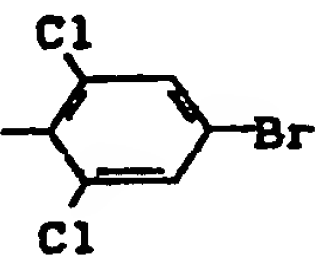
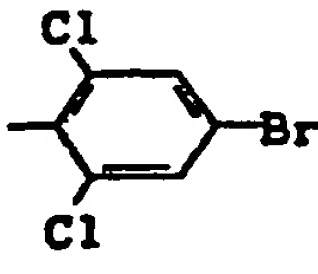
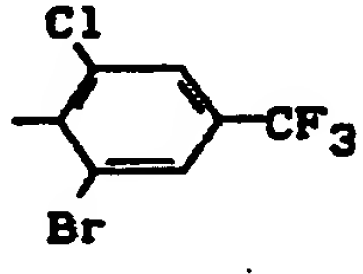
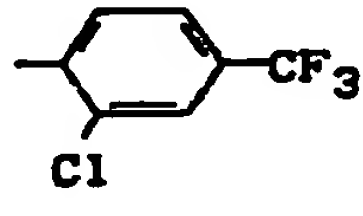
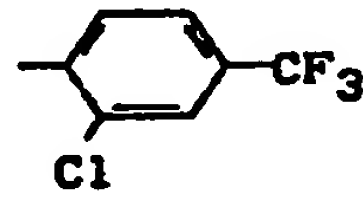
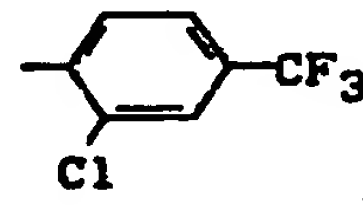
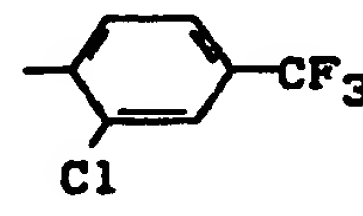
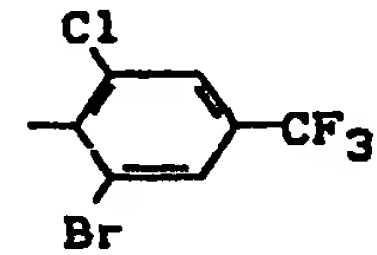
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
52	(CH ₃) ₃ C	CCl ₂ F	H		0	Fp 140-144°C
53	CH ₃	CCl ₃	H		0	Fp 150-152°C
54	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp 147°C
55	CH ₃		H		0	Fp 58-82°C
56	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp 58-61°C
57	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp 78-80°C
58	H	CH ₃	H		0	Fp 114°C
59	H	CH ₃	C ₂ H ₅ O		0	Fp 92-95°C (Zers.)
60	H	CH ₃	C ₂ H ₅ O		2	Fp 146-150°C
61	H	CH ₃	H		2	Fp 60-65°C
62	H	CH ₃	H		2	Fp 170-171°C

Le A. 23 753

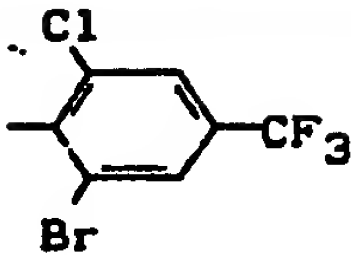
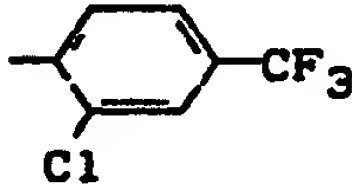
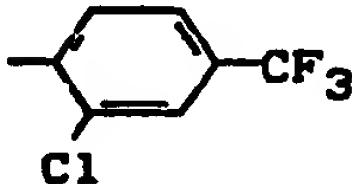
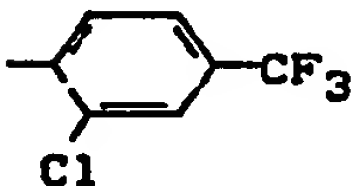
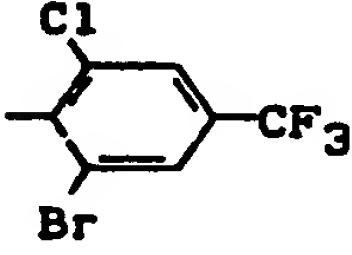
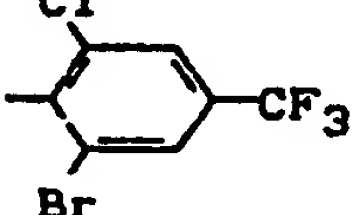
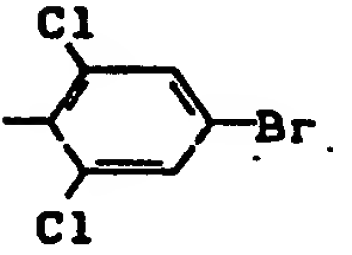
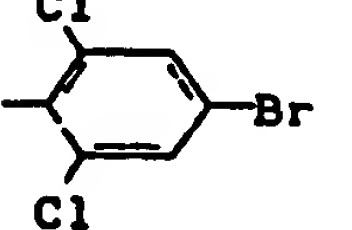
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
63	H	C ₂ H ₅	H		0	Fp 81-82°C
64	H	(CH ₃) ₂ CH-	H		0	Fp 77-79°C
65	H		H		0	Fp 124-127°C
66	CH ₃	CH ₃	H		0	Fp 54-57°C
67	CH ₃	C ₂ H ₅	H		0	Fp 109-110°C
68	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 92-94°C
69	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 85-89°C
70	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 70°C
71	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 140-144°C
72	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 107-110°C
73	H	CCl ₂ F	H		1	Fp 75-77°C

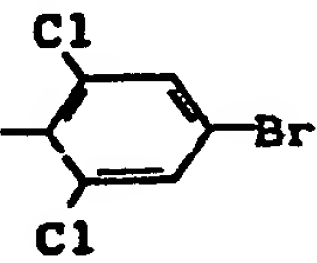
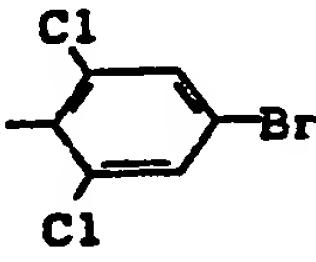
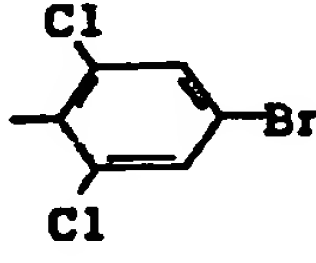
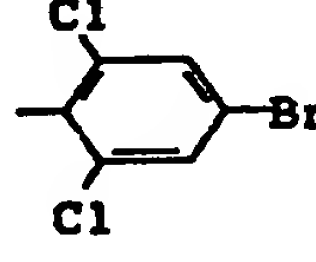
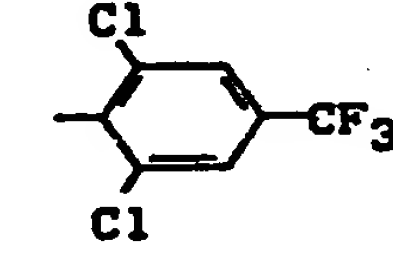
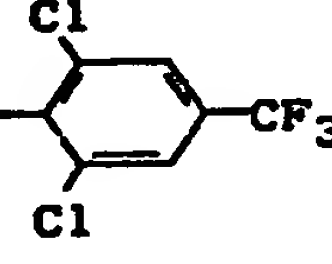
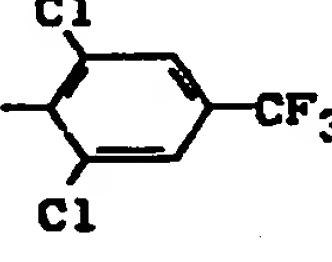
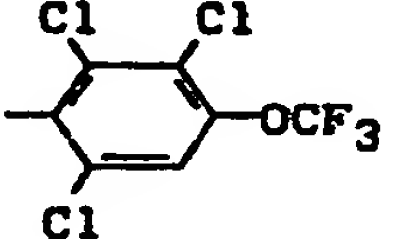
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
74	H	CCl ₂ F	C ₂ H ₅ O		0	Fp 88-80°C
75	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 80-83°C
76	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 68-72°C
77	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 104-106°C
78	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: 7,60 ppm (s, 1H) 4,36 ppm (s, 2H) (CDCl ₃ /TMS)
79	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 128-132°C
80	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: 7,61 ppm (s, 1H) 4,26 ppm (s, 2H) (CDCl ₃ /TMS)
81	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 100-101°C
82	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: 7,57 ppm (s, 1H) 4,31 ppm (s, 2H) (CDCl ₃ /TMS)
83	H	CF ₃	CH ₃		0	Fp 50-60°C
84	H	CF ₃	H		0	Fp 112-113°C
85	H	CF ₃	H		0	Fp 90-91°C

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
86	H	CH ₃	H		1	Fp 179-182°C
87	CH ₃	CH ₃	H		0	Fp 128-131°C
88	CH ₃	C ₂ H ₅	H		0	Fp 121-123 °C
89	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH-	H		0	Fp 100-101°C
90	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: 7,7 ppm (s, 1H) 8,2 ppm (1H) 8,6 ppm (1H) (CDCl ₃ /TMS)
91	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp 67-70°C
92	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp 122-125°C
93	H	CCl ₂ F	H		2	Fp 102-110°C
94	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 68-74°C
95	H	CCl ₂ F	H		0	Fp 60-70°C
96	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		0	Fp 138°C
97	H	CF ₃	H		0	Fp 67-68°C

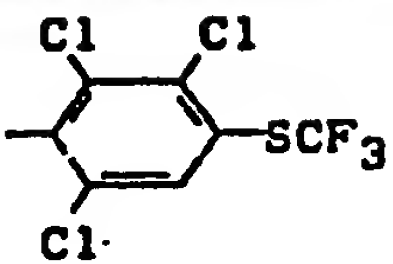
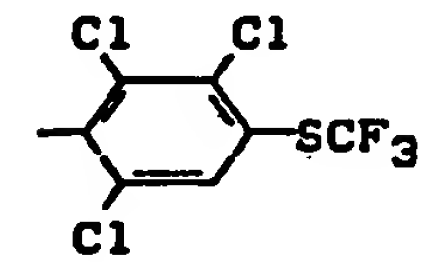
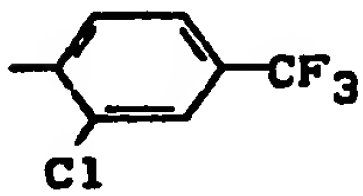
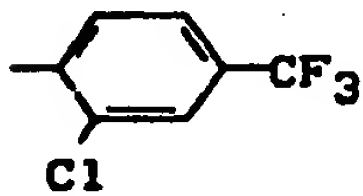
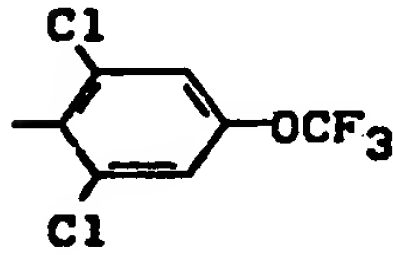
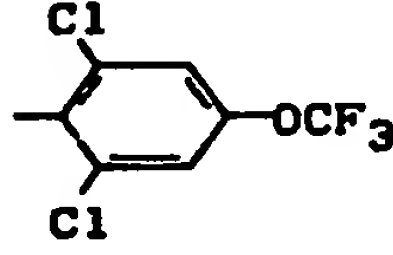
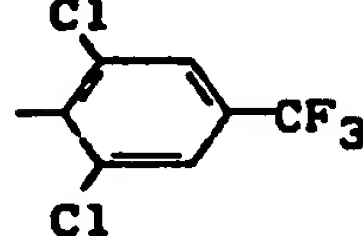
5 Nr.	Bsp.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalisch
							Eigenschaften
10	98	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp. 133-134° C
	99	CH ₃	CClF ₂	H		0	Fp. 132-134° C
15	100	CH ₃	CF ₃	H		2	Fp. 150-152° C
	101	CH ₃	CCl ₂ F	H		1	Fp. 135-138° C
25	102	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	Fp. 58-61° C
	103	CH ₃	CF ₃	H		1	Fp. 147° C
30	104	CH ₃	CF ₃	H		2	Fp. 103-105° C
	105	CH ₃	CClF ₂	H		0	Fp. 114-116° C

Le A 23 753

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
106	CH ₃	CF ₃	H		1	Fp. 157-159° C
107	CH ₃	CClF ₂	H		0	NMR: Öl 3-CH ₃ (Pyr.) (s, 2, 30 ppm) (CDCl ₃ /TMS)
108	CH ₃	CClF ₂	H		1	Fp. 118-122° C
109	CH ₃	CClF ₂	H		2	Fp. 59-61° C
110	CH ₃	CClF ₂	H		1	Fp. 76-80° C
111	CH ₃	CClF ₂	H		2	Fp. 143-144° C
112	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	Fp. 184-185° C
113	CH ₃	CF ₃	H		2	Fp. 135-138° C

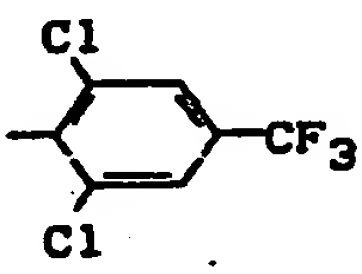
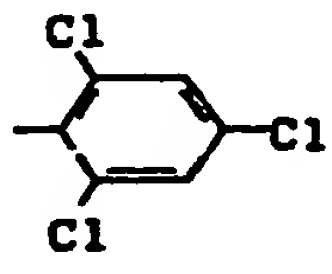
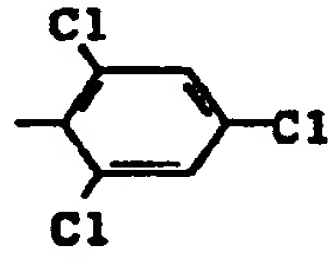
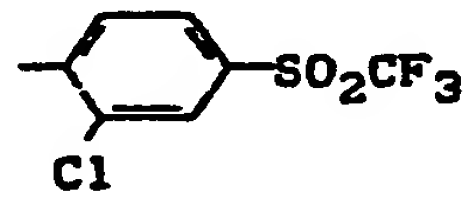
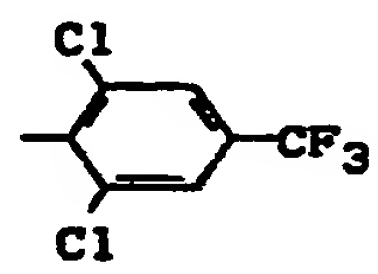
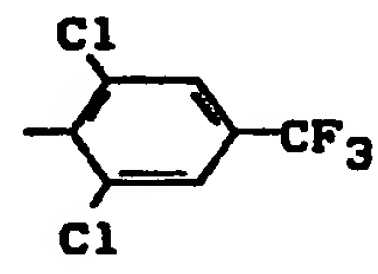
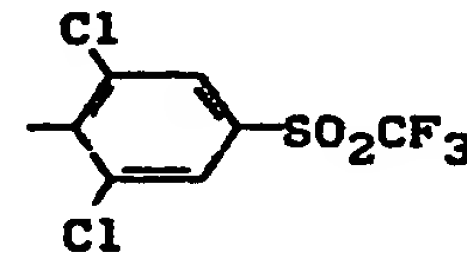
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	114	CH ₃	CClF ₂	H		2	Fp. 154-155° C
	115	CH ₃	CCl ₂ F	H		1	Fp. 168-170° C
	116	CH ₃	CF ₃	H		1	Fp. 170° C
20	117	CH ₃	CClF ₂	H		1	Fp. 82-85° C
25	118	CH ₃	CCl ₂ F	CO-C ₂ H ₅		1	Fp. 174° C
	119	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	Fp. 145° C
	120	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 144-149° C
35	121	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp. 102-110° C

0201852

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalisch Eigenschaften
122	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp. 80-96°C
123	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 118-121°C
124	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp. 75-77°C
125	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 83°C
126	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp. 95-97°C
127	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 100-101°C
128	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	H		0	Fp. 105-108°C

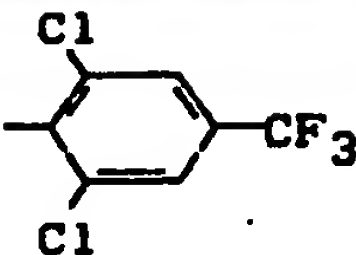
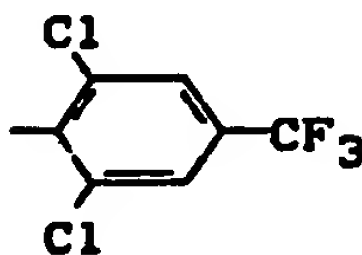
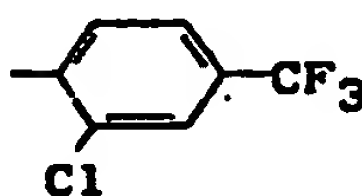
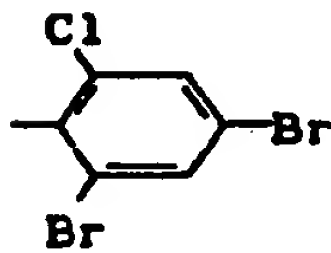
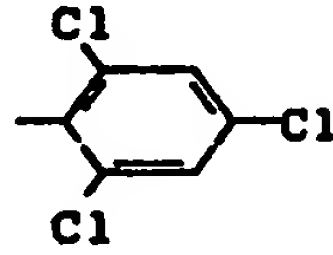
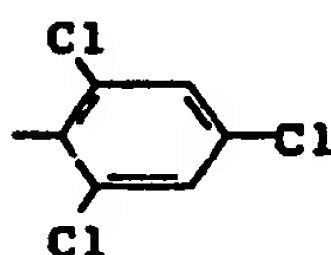
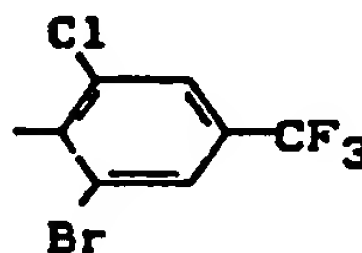
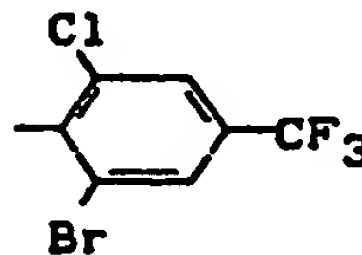
Le A 23 753

0201852

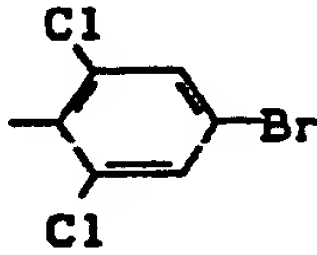
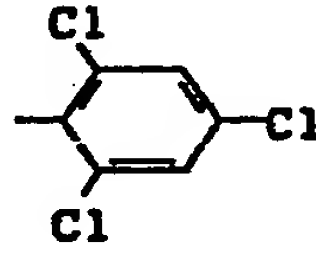
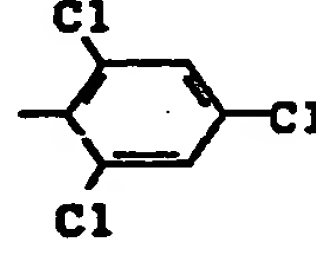
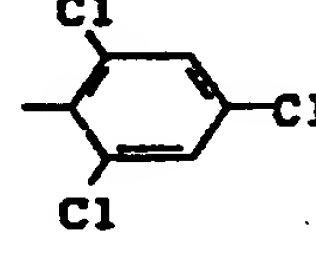
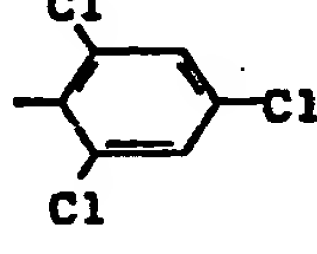
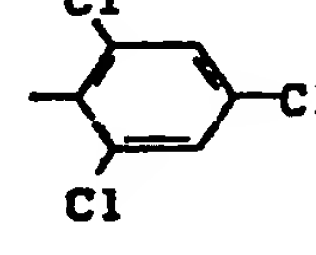
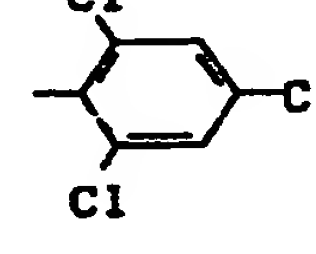
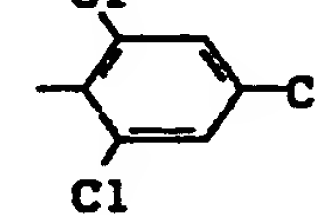
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	129	C ₂ H ₅	CF ₃	H		0	Fp. 113-116°C
	130	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	H		0	Fp. 89-93°C
15	131	C ₂ H ₅	CF ₃	H		0	Fp. 76-78°C
20	132	CH ₃	CF ₃	H		0	NMR: δ 1, 3-CH ₃ (Pyr.) s, 2,30 ppm (CDCl ₃ /TMS)
25	133	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		1	Fp. 135-137°C
	134	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		2	Fp. 132-133°C
30	135	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 160-169°C
35							

Le A 23 753

0201852

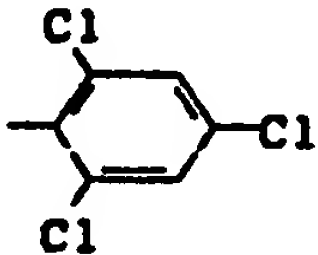
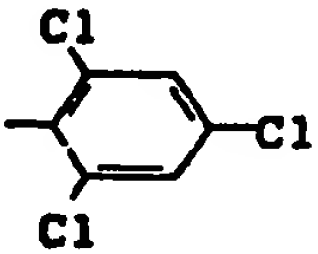
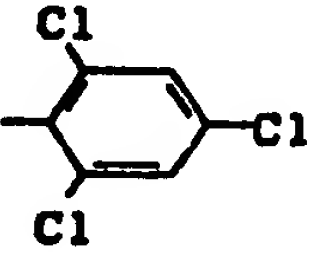
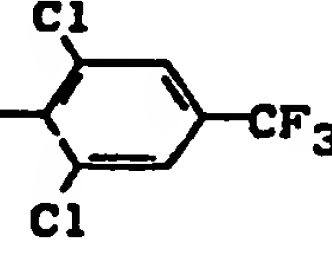
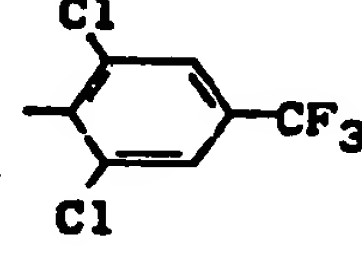
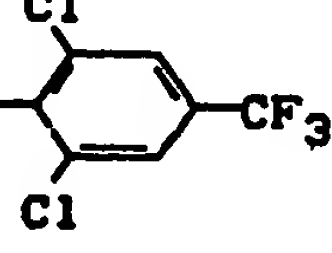
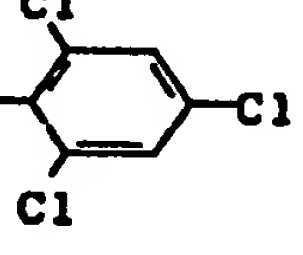
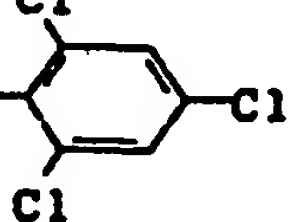
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
136	CH ₃	CF ₃	H		2	Fp. 147-148°C
137	CH ₃	CF ₂ Cl	H		0	Fp. 63-65°C
138	CH ₃	CF ₃	COCH ₃		0	Fp. 157-159°C
139	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 143°C
140	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	COCH ₃		0	Fp. 158-160°C
141	C ₂ H ₅	CF ₃	COCH ₃		0	Fp. 178-180°C
142	CH ₃	CCl ₂ F	H		0	Fp. 105-107°C
143	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 136-137°C

0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	144	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp. 137-138° C
	145	C ₂ H ₅	CF ₃	COCH ₃		1	Fp. 62-64° C
	146	C ₂ H ₅	CF ₃	COCH ₃		2	Fp. 140-141° C
20	147	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		0	Fp. 120-121° C
	148	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		1	NMR: 01, 3-CH ₃ (Pye.) (t, 1,07 ppm) 3-CH ₂ (Pyr.) (q, 2.26) (CDC ₃ /TMS)
	149	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		2	Fp. 91-93° C
30	150	C ₂ H ₅	CF ₃	H		1	Fp. 146-147° C
	151	C ₂ H ₅	CF ₃	H		2	Fp. 91-92° C

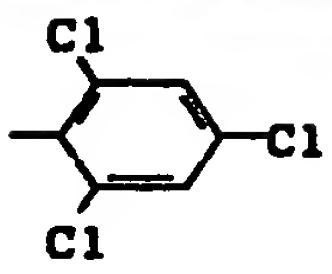
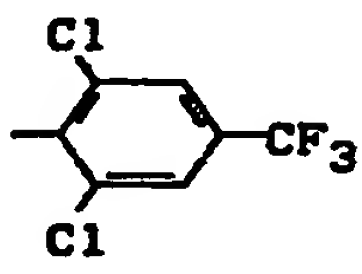
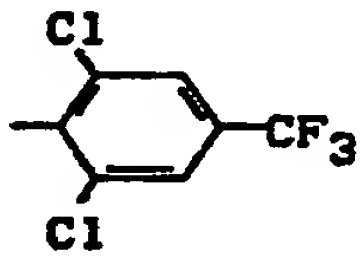
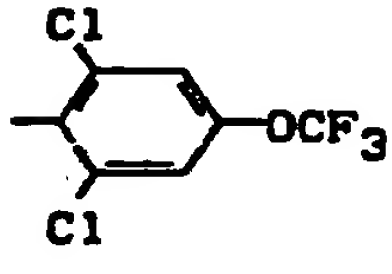
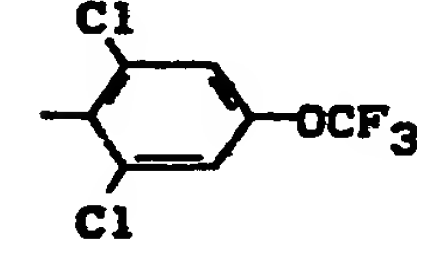
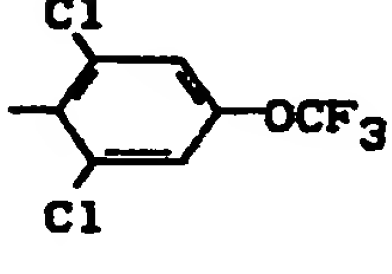
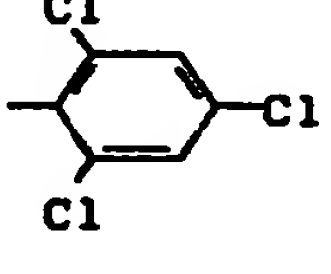
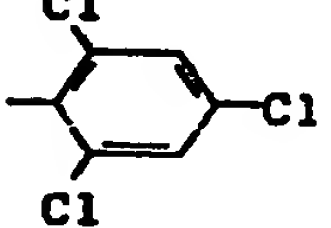
Le A 23 753

0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	152	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	H		1	Fp. 138-140° C
	153	C ₂ H ₅	CCl ₂ F	H		2	Fp. 60-61° C
15	154	CH ₃	CClF ₂	H		0	Fp. 130-131° C
20	155	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		0	Fp. 135° C
25	156	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		1	Fp. 144-145° C
30	157	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		2	Fp. 144° C
	158	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		0	Fp. 164° C
35	159	CH ₃	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		0	Fp. 144-146° C

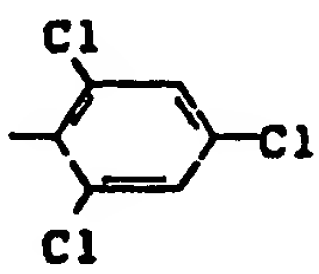
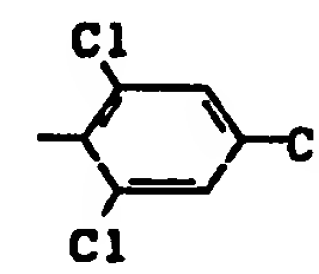
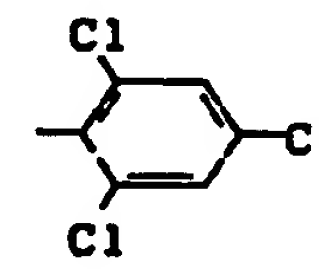
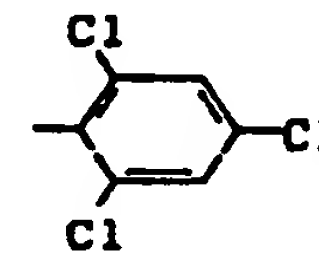
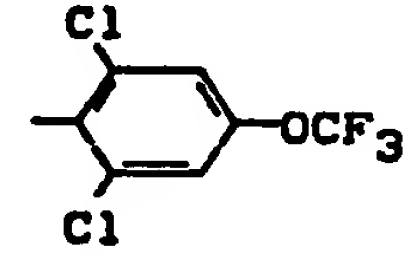
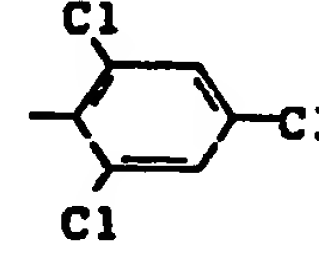
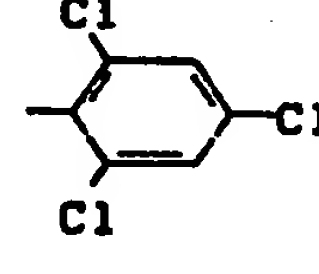
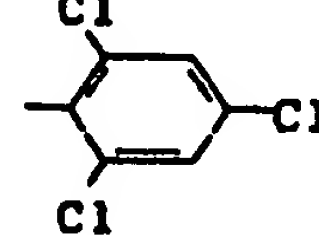
Le A 23 753

0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	160	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		0	Fp. 131°C
15	161	CH ₃	CClF ₂	H		1	Fp. 63-67°C
15	162	CH ₃	CClF ₂	H		2	Fp. 120-128°C
20	163	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		0	Fp. 128-130°C
25	164	CH ₃	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		0	Fp. 102°C
30	165	CH ₃	CClF ₂	H		0	Fp. 111-112°C
35	166	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		0	Fp. 118-124°C
35	167	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		2	Fp. 100-102°C

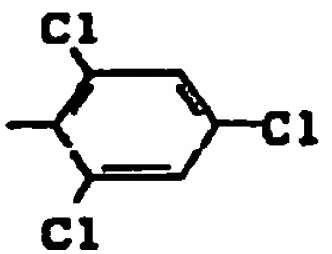
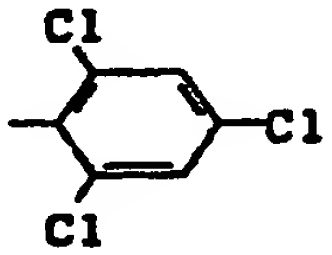
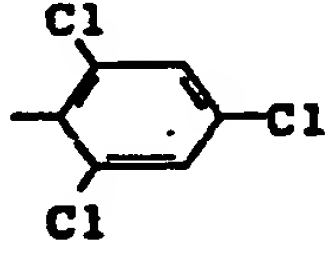
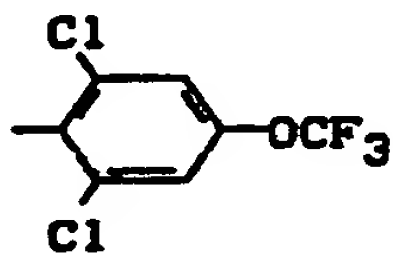
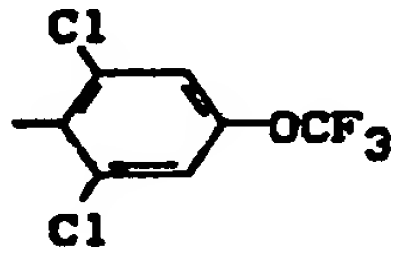
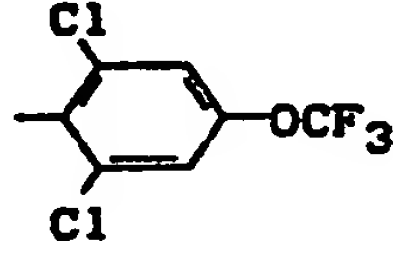
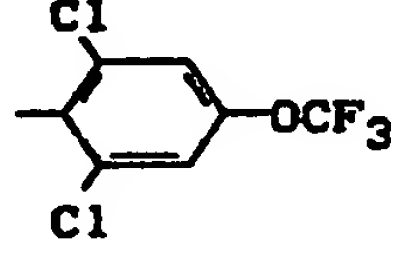
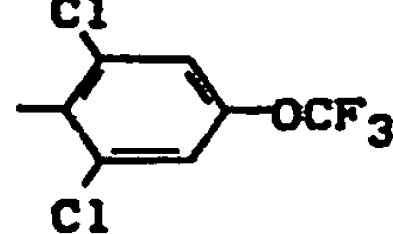
Le A 23 753

0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	168	CH ₃	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		1	Fp. 102-103° C
	169	CH ₃	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		2	Fp. 168-169° C
15	170	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		1	Fp. 161-163° C
20	171	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		2	Fp. 111-113° C
25	172	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		0	Fp. 108-109° C
30	173	CH ₃	CF ₃	H		1	Fp. 178-180° C
	174	CH ₃	CF ₃	H		2	Fp. 145-147° C
35	175	CH ₃	CCl ₂ F	H		1	Fp. 180-181° C

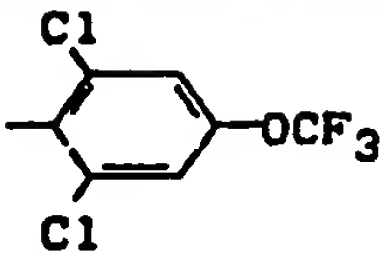
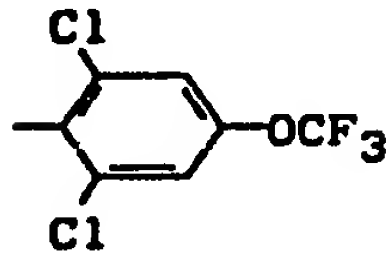
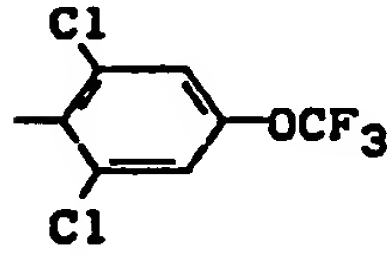
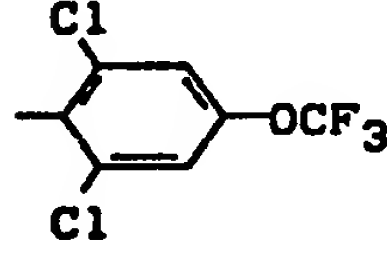
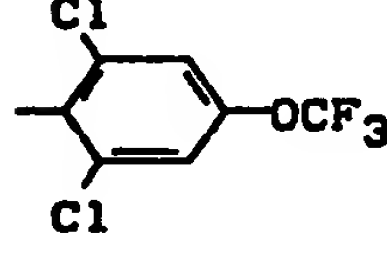
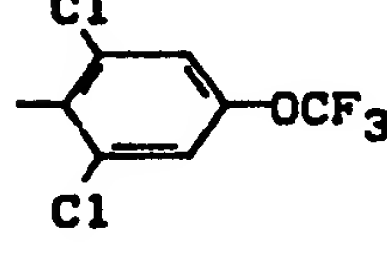
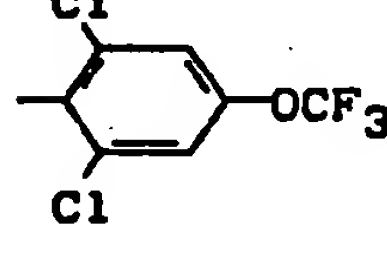

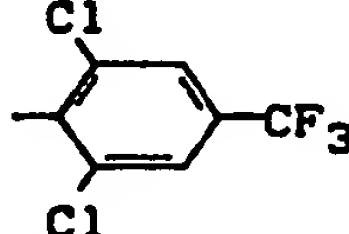
Le A 23 753

0201652

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	176	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	Fp. 162-178° C
	177	CH ₃	CClF ₂	H		1	Fp. 155-156° C
	178	CH ₃	CClF ₂	H		2	Fp. 128-134° C
20	179	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		1	Fp. 60-65° C
	180	CH ₃	CF ₃	COC ₂ H ₅		2	Fp. 122-123° C
	181	CH ₃	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		2	Fp. 146-147° C
30	182	CH ₃	CCl ₂ F	COC ₂ H ₅		2	Fp. 172° C
	183	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		1	Fp. 129-130° C

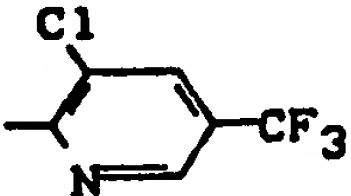
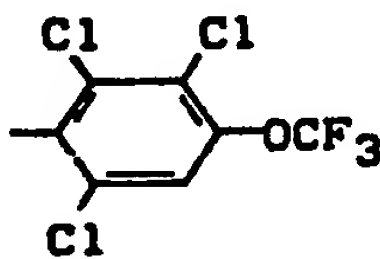
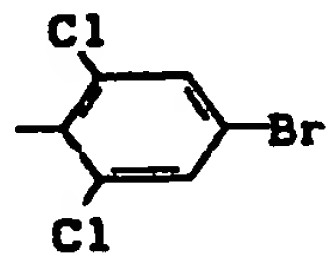
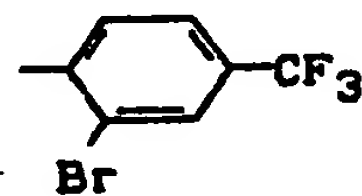
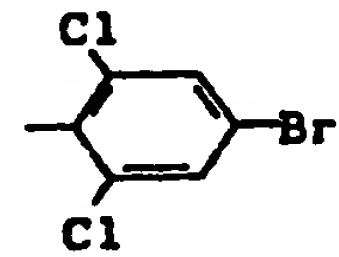
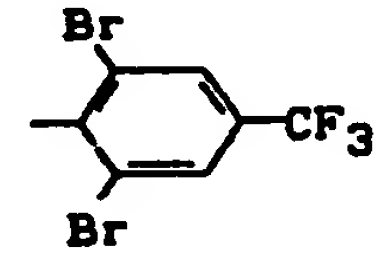
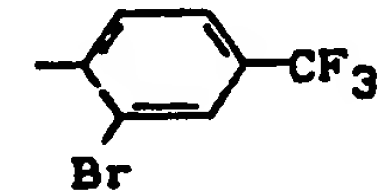
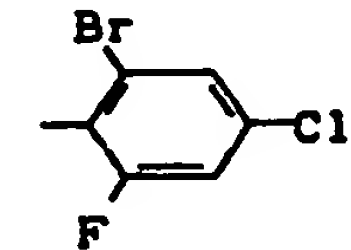
Le A 23 753

0201852

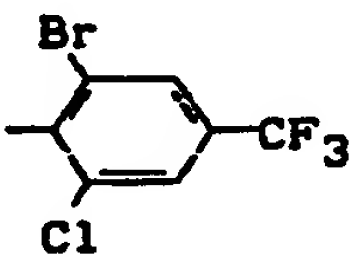
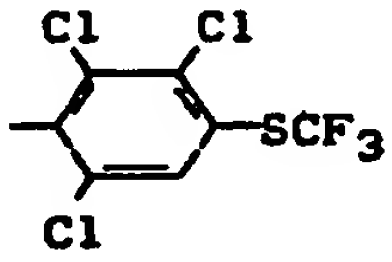
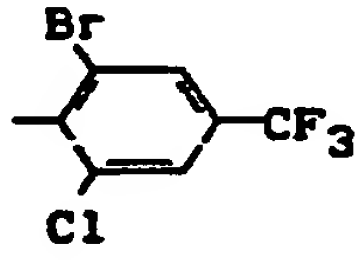
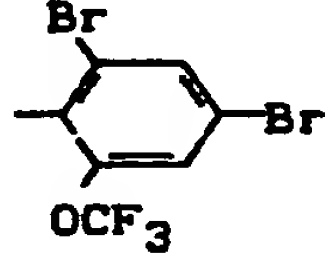
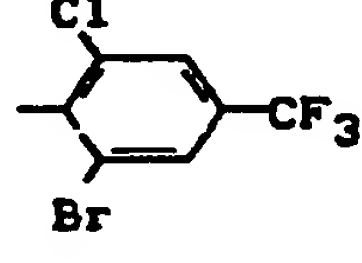
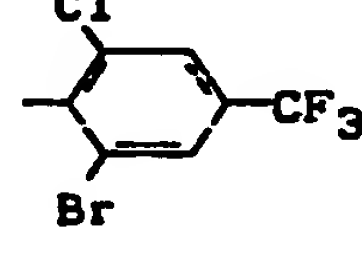
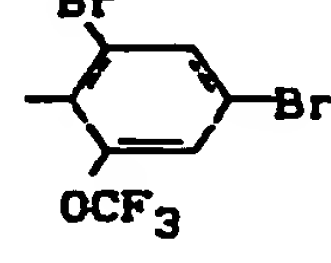
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	184	CH ₃	CClF ₂	COC ₂ H ₅		2	Fp. 151°C
	185	CH ₃	CF ₃	H		1	Fp. 65-70°C
15	186	CH ₃	CF ₃	H		2	Fp. 121-123°C
	187	CH ₃	CCl ₂ F	H		1	Fp. 72-76°C
25	188	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	Fp. 72-76°C
	189	CH ₃	CClF ₂	H		1	Fp. 63-67°C
30	190	CH ₃	CClF ₂	H		2	Fp. 114-115°C
	191	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ - 		H		0	Fp. 108-110°C

Le A 23 753

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	192	CH ₃	CH ₃	H		1	Fp. 56-60° C
	193	CH ₃	CH ₃	H		2	Fp. 179-181° C
15	194	CH ₃	C ₂ H ₅	H		1	Fp. 62-66° C
20	195	CH ₃	C ₂ H ₅	H		2	Fp. 140-156° C
25	196	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	H		0	FP 81° C
30	197	CH ₃		H		0	Fp. 72° C
	198	CH ₃		H		2	Fp. 73-78° C
35	199	H	C ₂ H ₅	H		0	Fp. 61° C

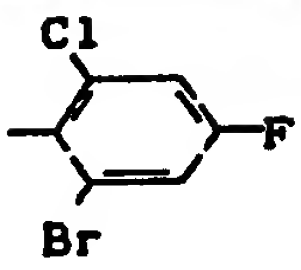
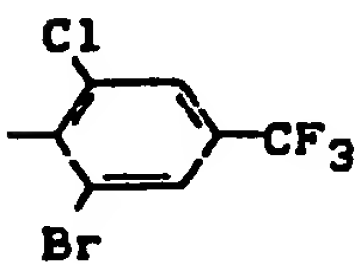
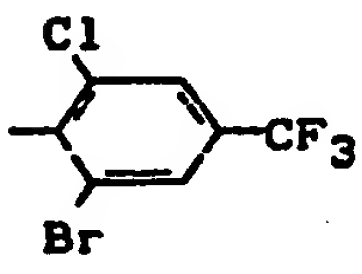
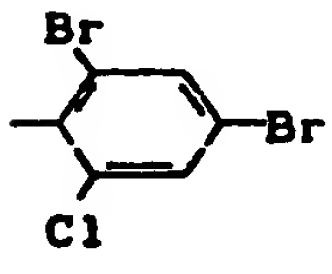
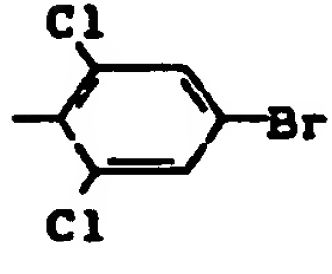
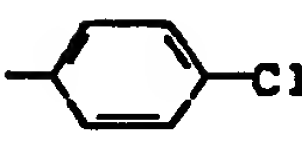
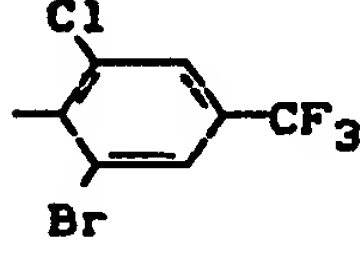
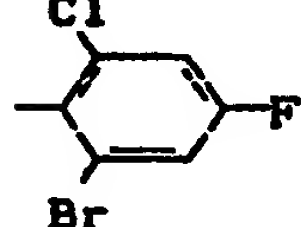
Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalisch Eigenschaften
200	CH ₃	CCl ₂ F	H		2	NMR: 0,1, 7,8 (s, 1H) 8,2 (1H) 8,6 (1H) (CDCl ₃ /TMS)
201	CH ₃	CF ₃	H		0	Fp 119-123°C
202	H	CF ₂ Cl	H		2	Fp. 148-150°C
203	H	CF ₂ Cl	H		0	Fp. 96-98°C
204	H	CF ₂ Cl	H		1	Fp. 110-115°C
205	H	CF ₃	H		0	Fp. 126°C
206	H	CF ₃	H		2	Fp. 144°C
207	H	CCl ₂ F	H		0	NMR: 7,63 ppm (s, 1H) 4,35 ppm (s breit, 2H)

0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	208	H	CF ₃	H		1	Fp. 82-88° C
15	209	H	CF ₃	H		0	Fp. 110-111° C
20	210	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 110-115° C
25	211	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 73° C
30	212	H	CCl ₂ F	H		2	Fp. 145° C
35	213	H	CCl ₂ F	H		1	Fp. 99-112° C
	214	H	CCl ₂ F	H		2	Fp. 132° C

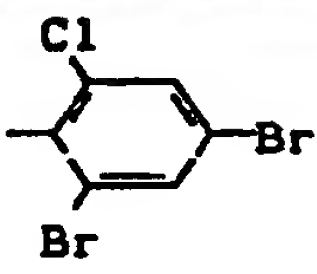

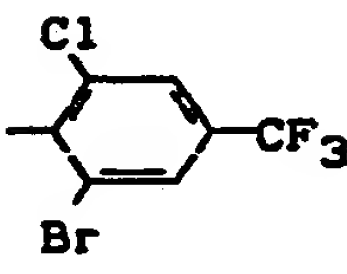
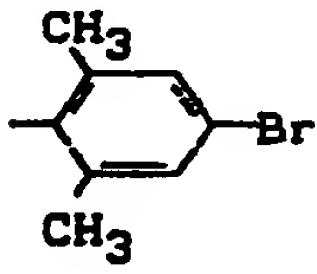
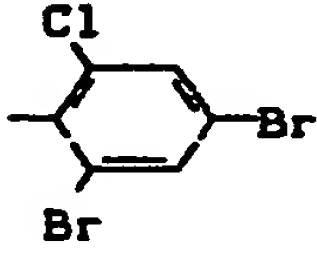
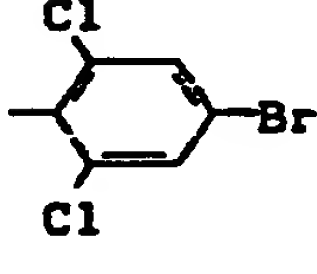
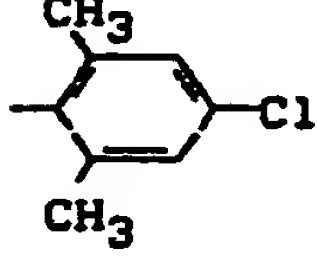
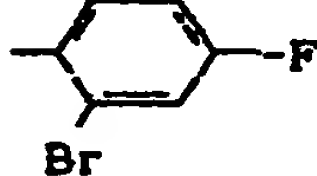
Le A 23 753

0201852

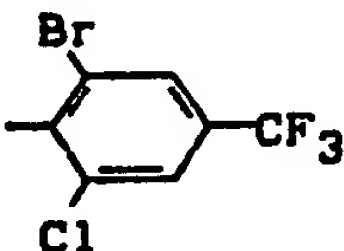
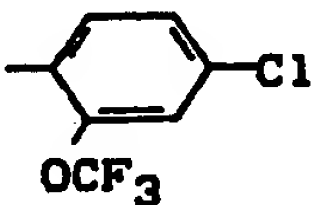
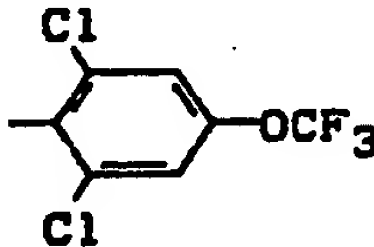
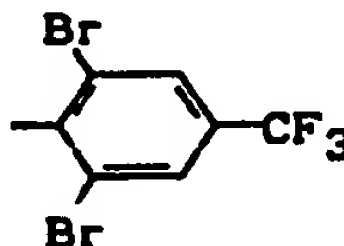
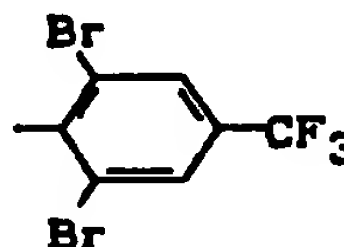
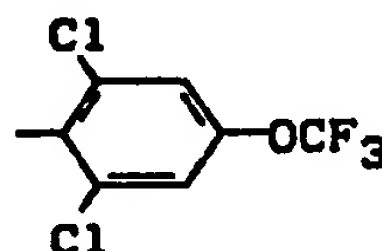
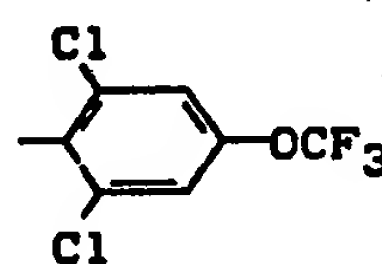
	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
5							
	215	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 119° C
10							
	216	H	CF ₂ Cl	H		0	Fp. 116-118° C
15							
	217	H	CF ₂ Cl	H		1	Fp. 117-118° C
20							
	218	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 84-86° C
25							
	219	H	CF ₂ Cl	H		0	Fp. 87-88° C
30							
	220	H		H		0	Fp. 150-156° C
	221	H	CCl ₂ F	H		2	Fp. 80-85° C

Le A 23 753

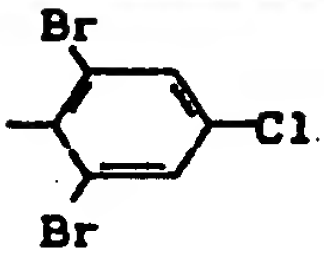
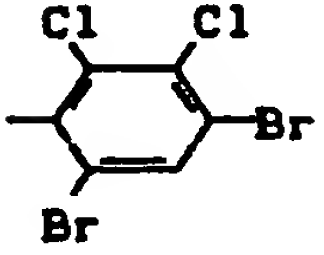
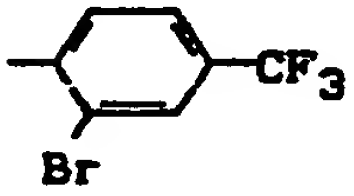
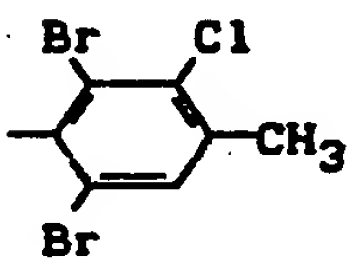
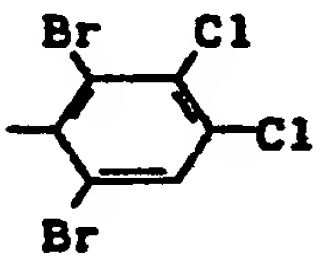
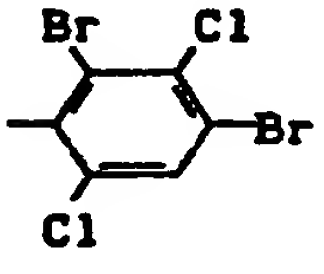
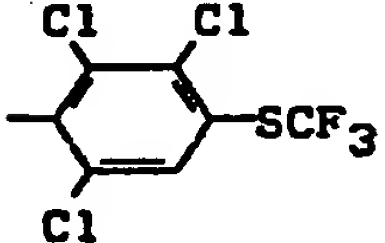
0201 52

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	222	H	CCl ₂ F	H		2	Fp. 165-168° C
15	223	H		H		2	Fp. 170-175° C
20	224	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 125-133° C
25	225	H	CCl ₂ F	H		1	Fp. 102-107° C
30	226	H	CCl ₂ F	H		1	Fp. 70-77° C
35	227	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 134-136° C
	228	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 70° C

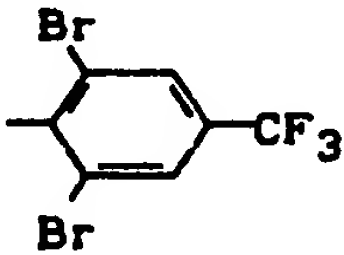
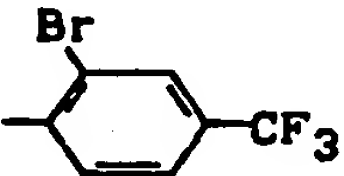
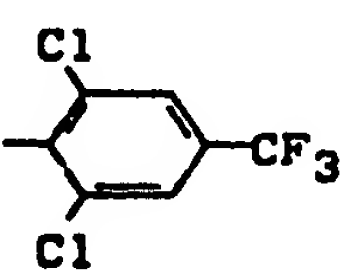
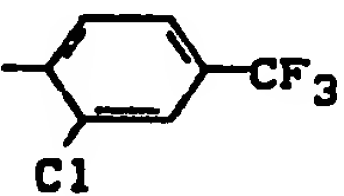
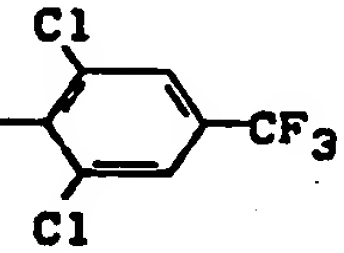
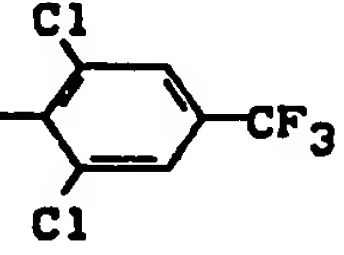
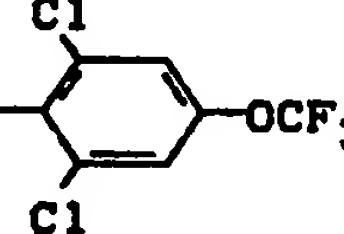
0201852

	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
5							
	229	H	CF ₂ Cl	H		2	Fp. 112-120° C
10	230	H	CCl ₂ F	H		0	NMR 01, 7,62 ppm (s,1H) 4,24 ppm (s,2H) (CDCl ₃ /TMS)
15	231	H	CClF ₂	H		0	Fp. 103-108° C
20	232	H	CClF ₂	H		0	Fp. 119-122° C
25	233	H	CClF ₂	H		2	Fp. 128-133° C
30	234	H	CClF ₂	H		1	Fp. 78-98° C
	235	H	CClF ₂	H		2	Fp. 98-103° C
35							

Le A 23 753

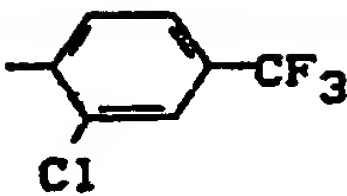
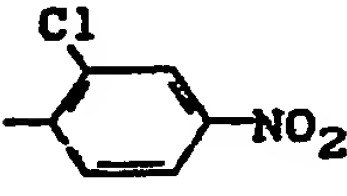
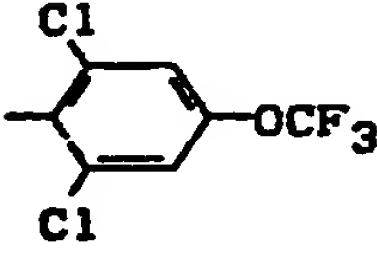
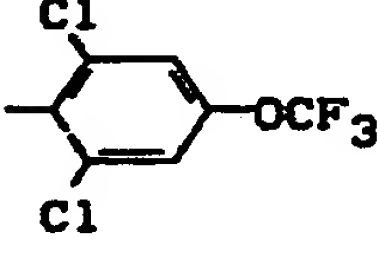
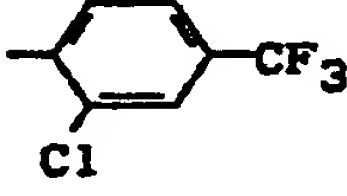
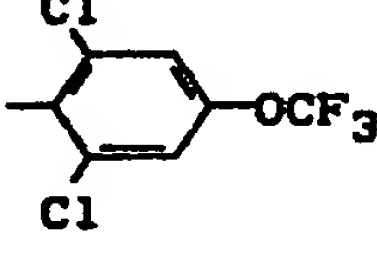
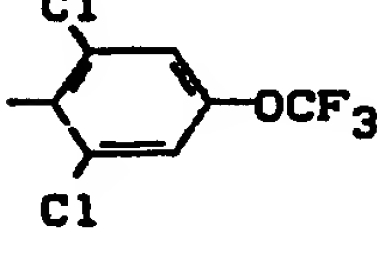
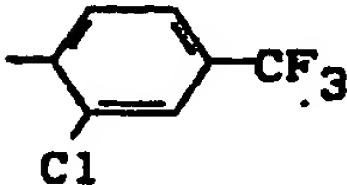
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	236	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 88-90° C
15	237	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 80-85° C
20	238	H	CCl ₂ F	H		1	Fp. 106-111° C
25	239	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 109-113° C
30	240	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 113-116° C
35	241	H	CCl ₂ F	H		2	Fp. 80° C
	242	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 114-118° C

0201852

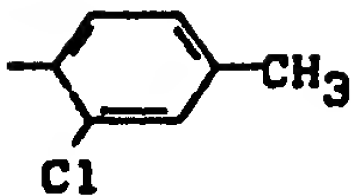
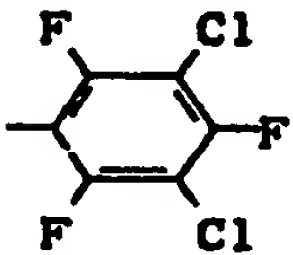
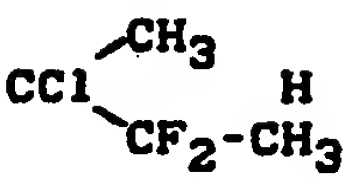
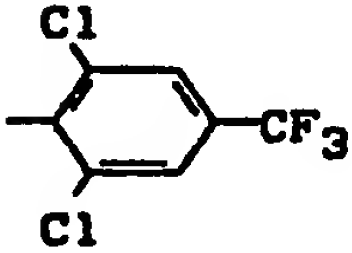
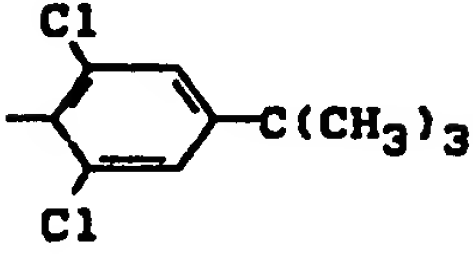
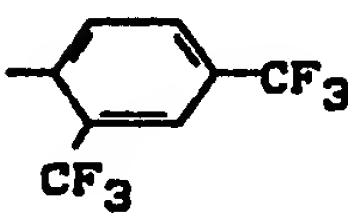
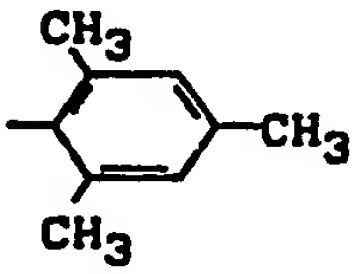
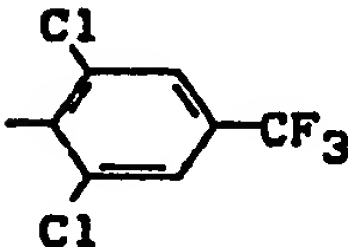
5						n	physikalische Eigenschaften
	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar		
10	243	H	CClF ₂	H		1	Fp. 63-70° C
	244	H	CF ₃	H		0	Fp. 94° C
15	245	H	CCl ₂ F	CH ₃		2	Fp. 144-150° C
20	246	H	CCl ₂ F	H		1	Fp. 70-72° C
	247	H	CCl ₂ F	CH ₃		1	Fp. 141-146° C
25	248	H	CF ₃	COCH ₃		1	Fp. 103° C
30	249	H	CF ₃	H		0	Fp. 131-132° C

35

Le A 23 753

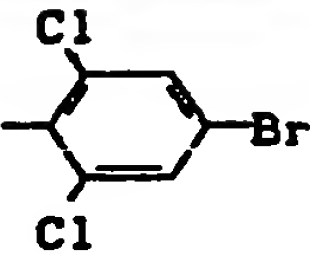
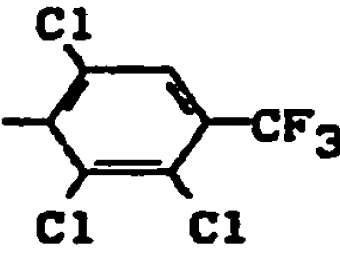
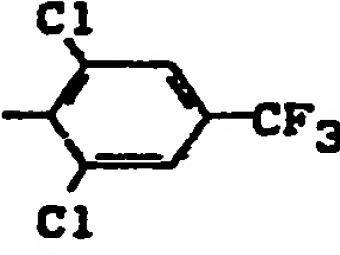
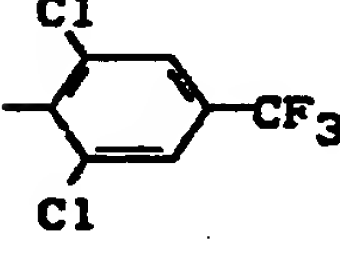
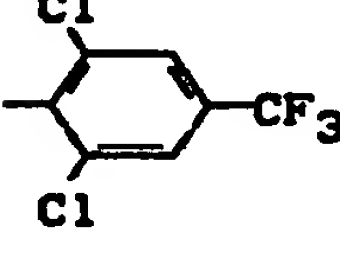
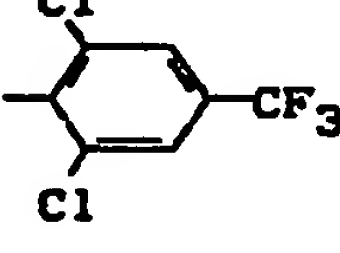
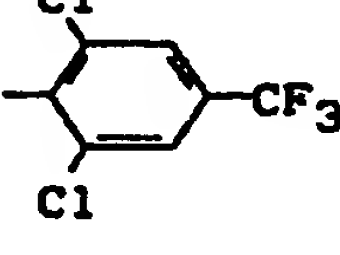
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	250	H	CF ₃	H		0	Fp. 82-83° C
	251	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 137-139° C
15	252	H	CF ₃	H		1	Fp. 55-57° C
20	253	H	CCl ₂ F	H		1	Fp. 59-66° C
25	254	H	CF ₃	H		1	Fp. 133° C
	255	H	CCl ₂ F	H		2	Fp. 107-112° C
30	256	H	CF ₃	H		2	Fp. 110-116° C
35	257	H	CF ₃	H		2	Fp. 108-111° C

0201852

Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
258	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 116-118° C
259	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 95-97° C
260	H		H		0	Fp. 121° C
261	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 150-152° C
262	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 81-83° C
263	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 154-156° C
264	H	CClF ₂	H		1	Fp. 92-99° C

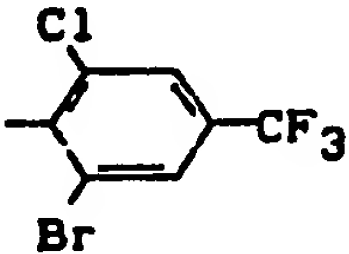
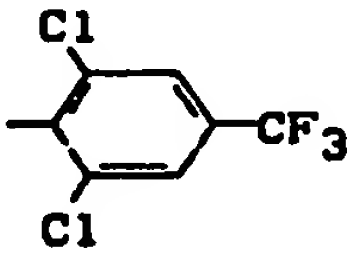
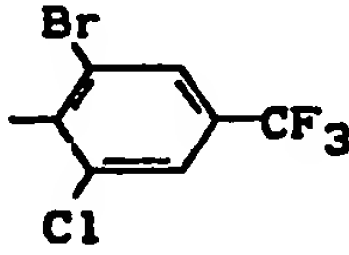
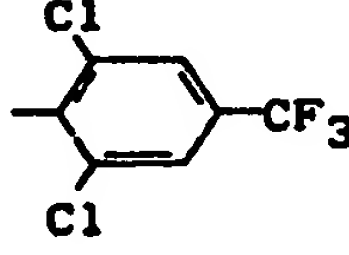
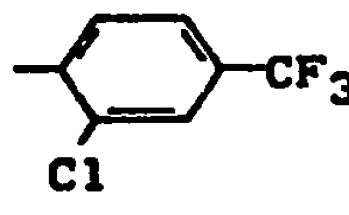
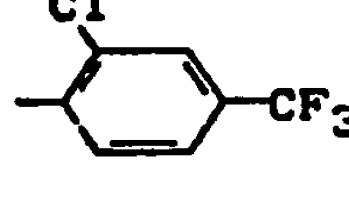
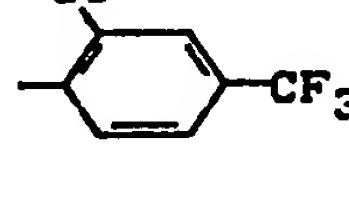
Le A 23 753

201852

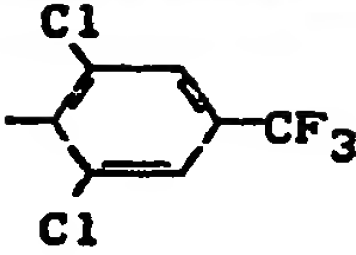
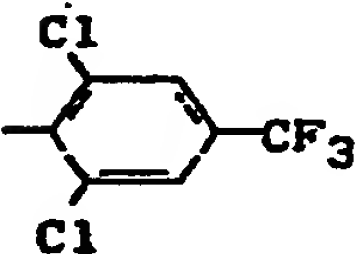
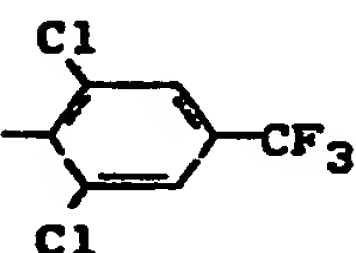
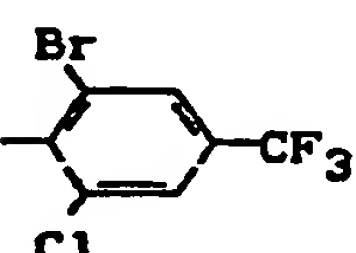
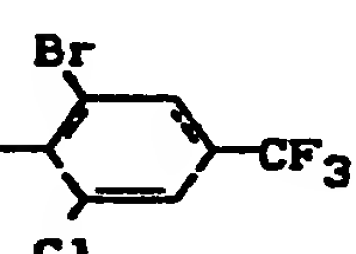
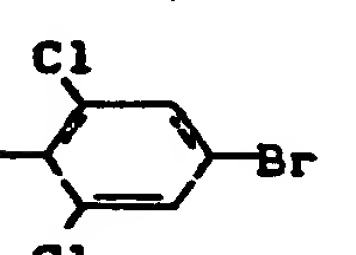
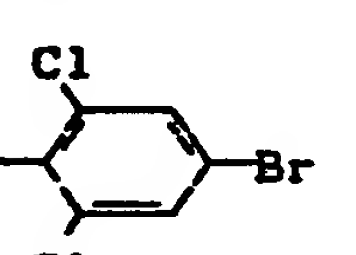
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	265	H	CF ₃	H		0	Fp. 122-124° C
15	266	H	CF ₃	H		0	Fp. 109-114° C
20	267	H	CClF ₂	H		2	Fp. 125-132° C
25	268	H	CF ₃	CH ₃		1	Fp. 125-127° C
30	269	H	CCl ₂ F	COCH ₃		1	Fp. 208-210° C
35	270	H	CCl ₂ F	CH(CH ₃) ₂		2	NMR: 01, 7,88 ppm (s,1H) 1,07 ppm (d,6H) (CDCl ₃ /TMS)
	271	H	CCl ₂ F	COCH ₃		0	Fp. 166-169° C

Le A 23 753

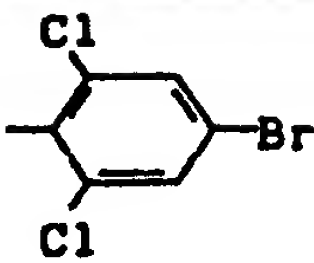
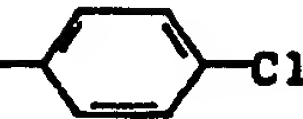
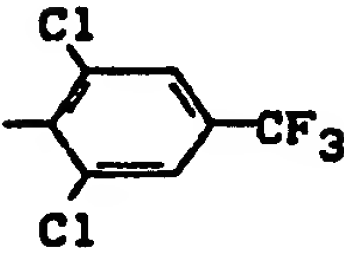

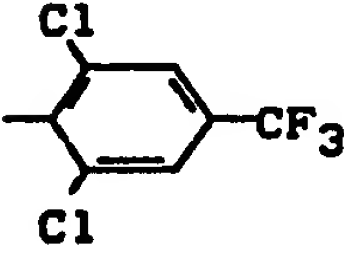
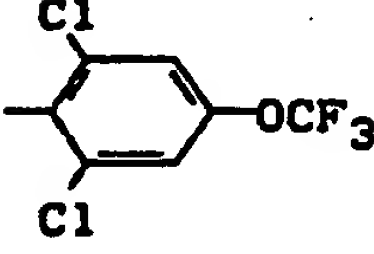
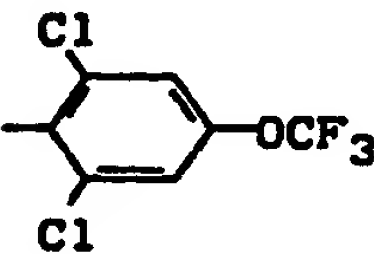
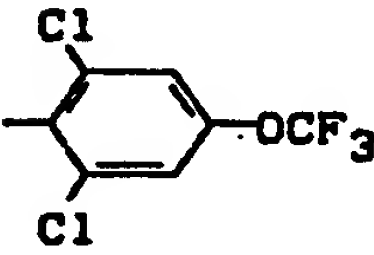
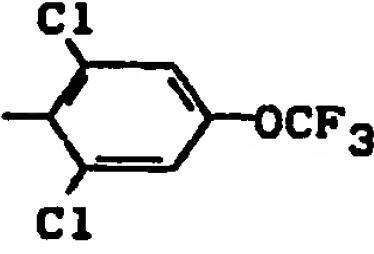
0201852

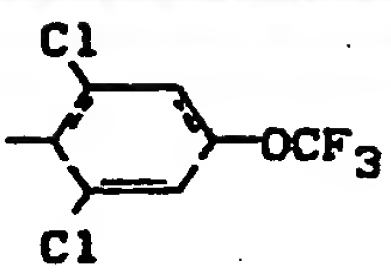
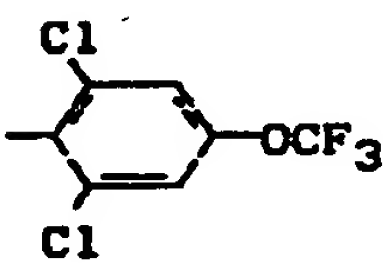
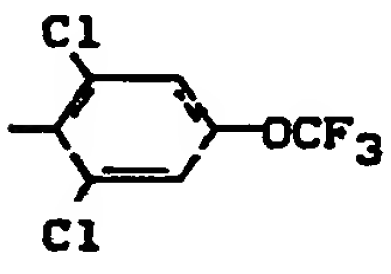
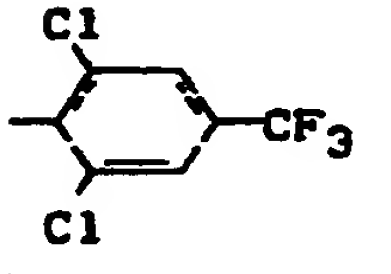

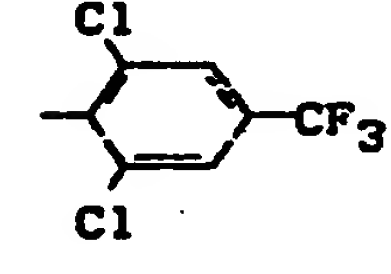
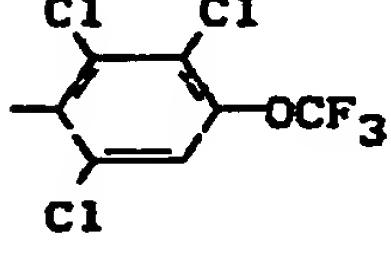
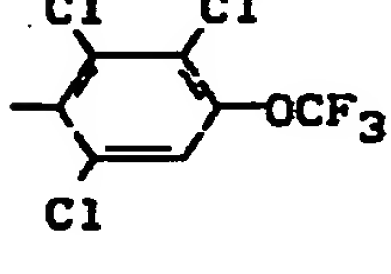
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalisch Eigenschaften
10	272	H	CF ₃	H		0	Fp. 127-128° C
	273	H	CCl ₂ F	COCH ₃		2	Fp. 164-165° C
	274	H	CF ₃	H		2	Fp. 135-136° C
20	275	H	CH(CH ₃) ₂	H		1	Fp. 60-65° C
	276	H	CH ₃	H		0	Fp. 92° C
	277	H	C ₂ H ₅	H		0	Fp. 67-68° C
30	278	H	CH(CH ₃) ₂	H		0	Fp. 82-83° C
35							

Le A 23 753

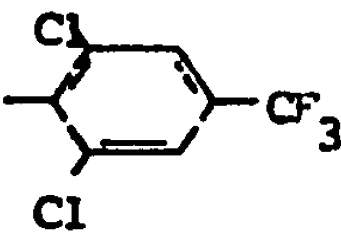
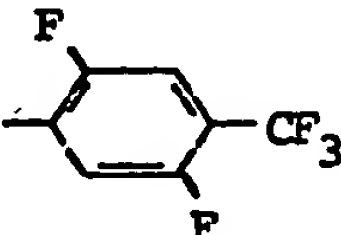
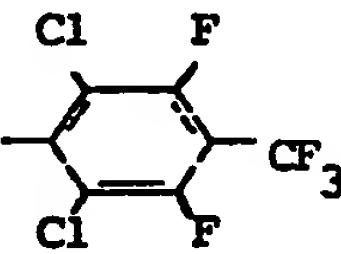
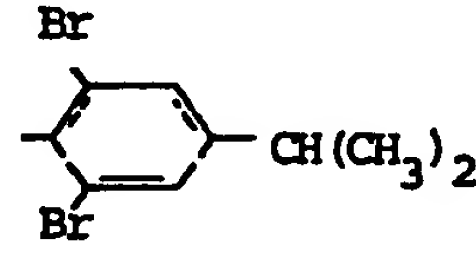
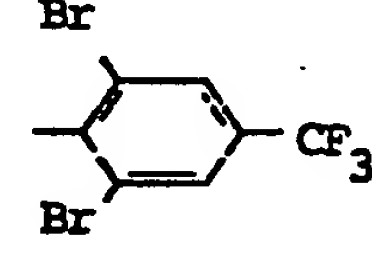
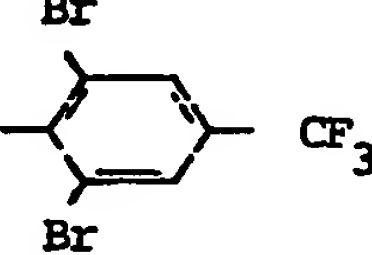
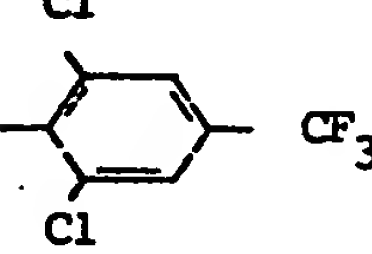
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	279	H	C ₂ H ₅	H		1	Fp. 57-61° C
	280	H	C ₂ H ₅	H		2	Fp. 130° C
	281	H	CH(CH ₃) ₂	H		2	Fp. 142° C
20	282	H	CH ₃	H		0	Fp. 105° C
	283	H	C ₂ H ₅	H		0	Fp. 85° C
30	284	H	CH ₃	H		0	Fp. 110° C
	285	H	C ₂ H ₅	H		0	Fp. 72-73° C
35							

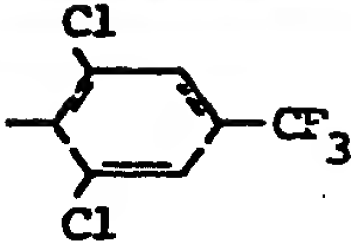
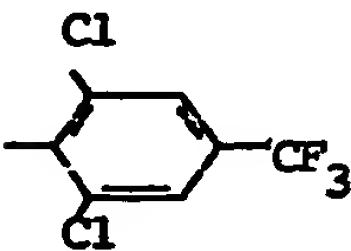
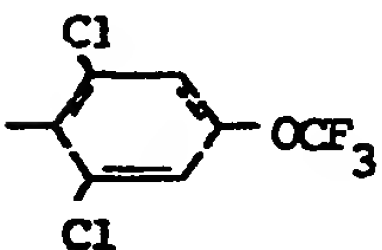
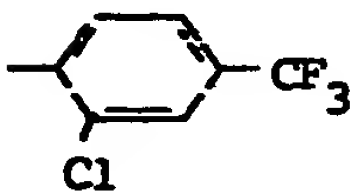
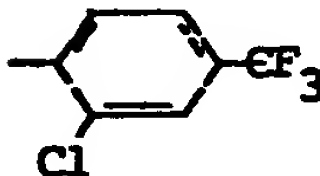
0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	286	H	CH(CH ₃) ₂	H		0	NMR: 2,24 ppm (d, 6H) 3,95 ppm (s, 1H) 7,57 ppm (s, 1H) 7,66 ppm (s, 2H) (CDCl ₃ /TMS)
	287	H		H		0	Fp. 155° C
15	288	H		H		2	Fp. 178° C
20	289	H	CH ₃	H		0	Fp. 90° C
25	290	H	C ₂ H ₅	H		0	Fp. 79° C
30	291	H	CH ₃	H		1	Fp. 146° C
	292	H	CH ₃	H		2	Fp. 124° C
35							

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	293	H	C ₂ H ₅	H		1	Fp. 108-110° C
15	294	H	C ₂ H ₅	H		2	Fp. 129° C
20	295	H	CH(CH ₃) ₂	H		0	Fp. 80° C
25	296	H	CF ₂ CHFC1	H		0	Fp. 73° C
30	297	H	CH ₂ -CH ₂ - 	H		0	Fp. 68-69° C
35	298	H	CCl ₂ F	H		0	Fp. 106-110° C
	299	H	CF ₃	H		0	Fp. 84-87° C

0201852

5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	300	H	OCF ₂	C ₂ H ₅		0	NMR: (3-H, Pyr.) 7.75 (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
15	301	H	OCF ₂	H		0	NMR: (3-H, Pyr.) 7.71 (s, 1H) (CDCl ₃ /TMS)
15	302	H	OCF ₂	H		0	Fp. 61-87°C
20	303	H	OCF ₂	H		0	Fp. 130-135°C
25	304	H	CF ₃	H		2	Fp. 145-147°C
30	305	H	CF ₃	H		1	Fp. 66-75°C
35	306	CH ₃	CF ₃	CH ₃		0	Fp. 64-65°C

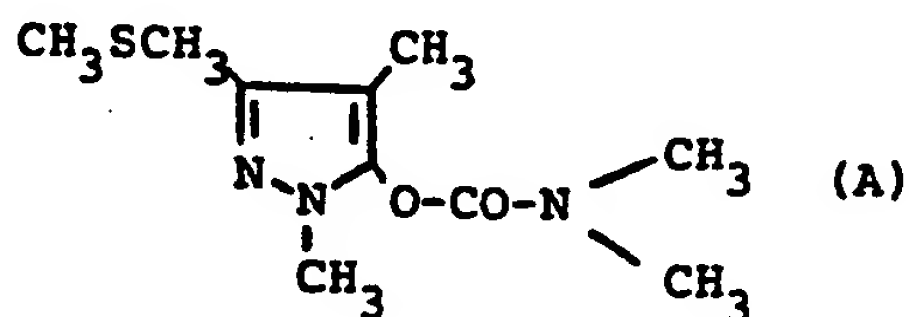
5	Bsp. Nr.	R ¹	R ²	R ³	Ar	n	physikalische Eigenschaften
10	307	CH ₃	CF ₃	CH ₃		1	Fp. 250°C
15	308	CH ₃	CClF ₂	CH ₃		0	Fp. 95-97°C
20	309	CH ₃	CF ₃	CH ₃		0	Fp. 80-82°C
25	310	CH ₃	CF ₃	CH ₃		0	Fp. 68-69°C
30	311	CH ₃	CCl ₂ F	CH ₃		0	Öl

30

35

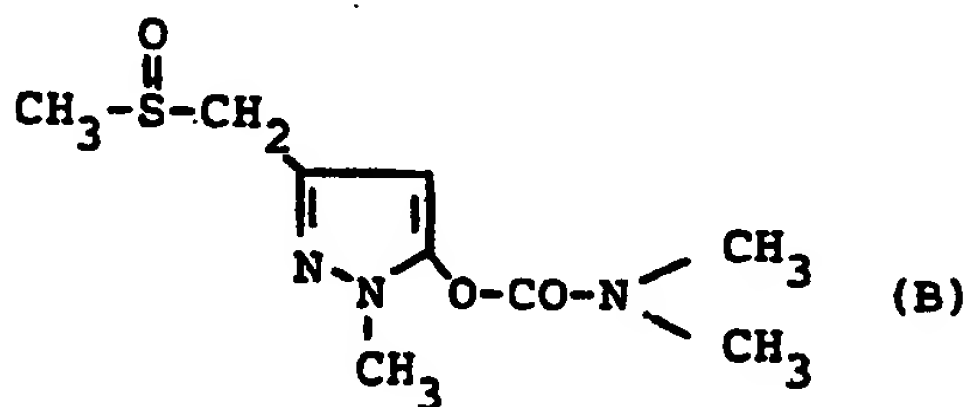
Anwendungsbeispiele

In den folgenden Anwendungsbeispielen werden die nachstehend aufgeführten Verbindungen als Vergleichsverbindungen eingesetzt:



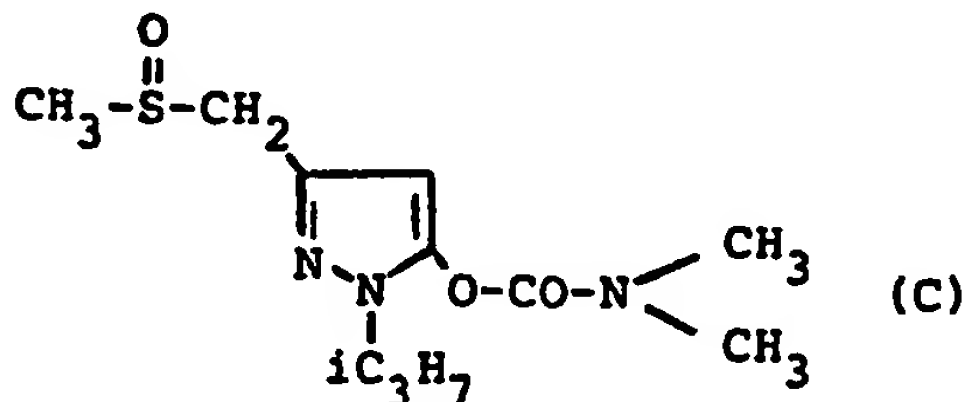
1,4-Dimethyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthio-methyl-pyrazol

(bekannt aus DE-OS 2 912 494)



5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-methyl-3-methylsulfinyl-methyl-pyrazol

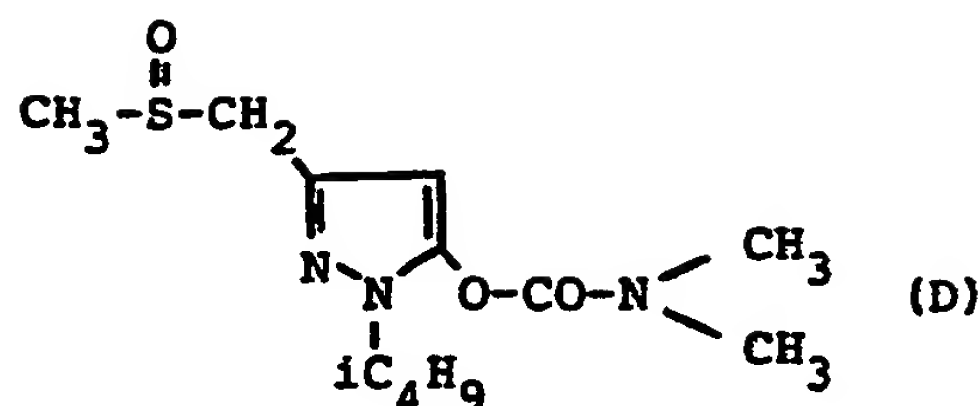
(bekannt aus DE-OS 2 819 932)



5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-isopropyl-3-methylsulfinylmethyl-pyrazol

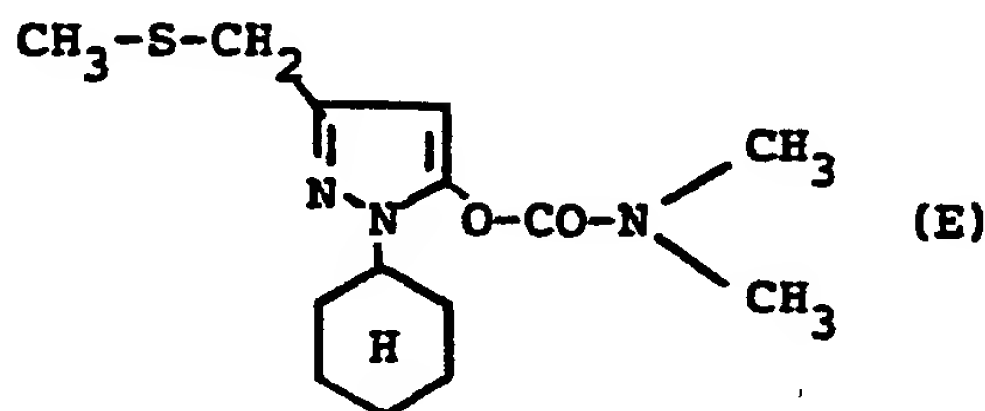
(bekannt aus DE-OS 2 819 932)

Le A 23 753



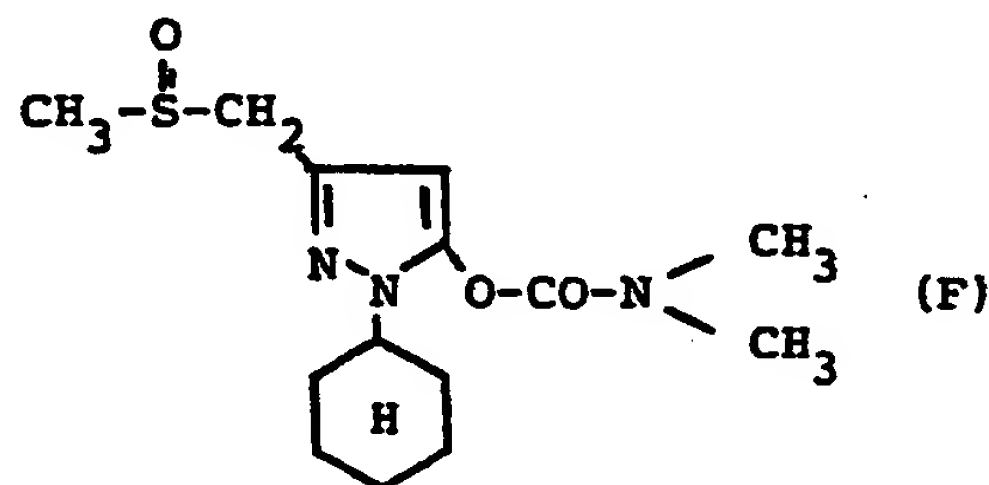
5-[N,N-(Dimethyl)-carbamoyloxy]-1-isobutyl-3-methylsulfinylmethyl-pyrazol

(bekannt aus DE-OS 2 819 932)



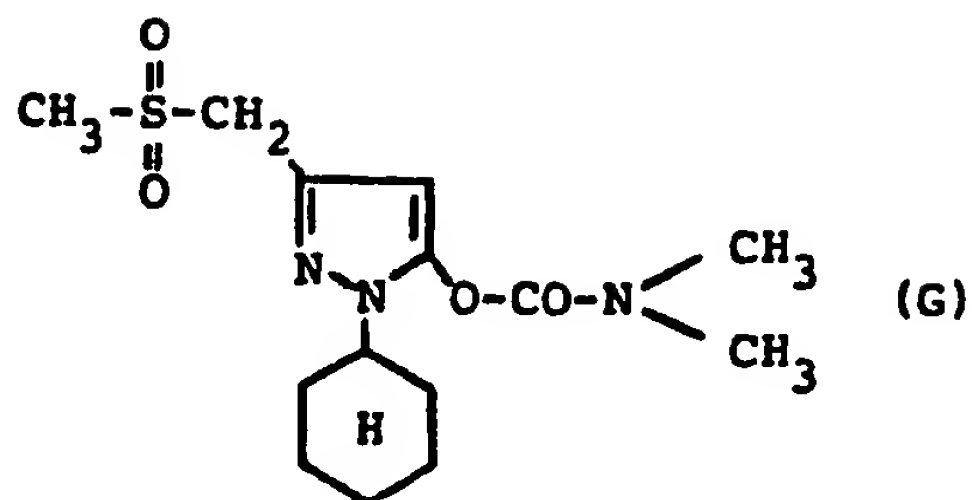
1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylthiomethyl-pyrazol

(bekannt aus DE-OS 2 839 270)



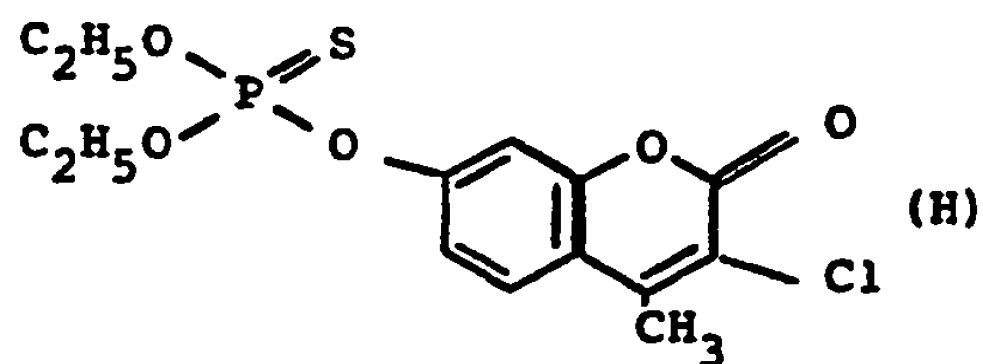
1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfinylmethyl-pyrazol

(bekannt aus DE-OS 2 839 270)



1-Cyclohexyl-5-[N,N-(dimethyl)-carbamoyloxy]-3-methylsulfonylmethyl-pyrazol

(bekannt aus DE-OS 2 839 270)



0,0-Diethyl-0-(3-chlor-4-methyl-cumarin-7-yl)-thionophosphorsäureester

(bekannt aus "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung",
K.H. Büchel; G.Thieme Verlag Stuttgart 1967, S. 38)

Beispiel A

5

Phaedon-Larven-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattkäfer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 5, 7, 10, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 24, 25, 29, 31, 49, 61, 62, 78, 70, 66, 63, 90, 22, 51a, 83, 92, 38, 37, 36, 77, 247.

30

35

Beispiel B

5

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte

15

Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

20

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 3, 5, 10, 11, 12, 13, 16, 17, 21, 23, 25, 27, 29, 30, 31, 61, 68, 70, 90, 22, 51a, 83, 92, 38, 36, 77. 247.

30

35

Le A 23 753

Beispiel C

5

Tetranychus-Test (resistent)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

20

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 10, 11, 17, 21, 70, 66, 63, 90, 51a, 37.

30

35

Le A 23 753

0201852

Beispiel D

5

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten

Testinsekt: *Phorbis antiqua* Maden im Boden

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

10 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in Töpfe und läßt diese bei Raumtemperatur stehen.

25

30 Nach 24 Stunden werden die Testtiere in den behandelten Boden gegeben und nach weiteren 2 bis 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der toten und lebenden Testinsekten in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn alle Testinsekten abgetötet worden sind, er ist 0 %, wenn noch genau so viele Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

35 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 3, 10, 12, 11, 9, 66.

Le A 23 753

Beispiel E

5

Grenzkonzentrations-Test / Wurzelsystemische Wirkung

Testinsekt: *Phaedon cochleariae*

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton

10

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (= mg/l) angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe und bepflanzt diese mit Kohl (*Brassica oleracea*). Der Wirkstoff kann so von den Pflanz-

25

wurzeln aus dem Boden aufgenommen und in die Blätter transportiert werden.

30

Für den Nachweis des wurzelsystemischen Effektes werden nach 7 Tagen ausschließlich die Blätter mit den oben genannten Testtieren besetzt. Nach weiteren 2 Tagen erfolgt die Auswertung durch Zählen oder Schätzen der toten Tiere. Aus den Abtötungszahlen wird die wurzelsystemische Wirkung des Wirkstoffs abgeleitet. Sie ist 100 %, wenn alle

35

5 Testtiere abgetötet sind und 0 %, wenn noch genau so viel
Testinsekten leben wie bei der unbehandelten Kontrolle.

10 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem
Stand der Technik: 1, 3, 10, 12, 11, 9, 66.

15

20

25

30

35

Beispiel F

5

Grenzkonzentrations-Test**Testnematode: Meloidogyne incognita****Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Aceton**

10

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykoether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit Boden vermischt, der mit den Testnematoden stark verseucht ist. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm angegeben wird. Man füllt den behandelten Boden in Töpfe, pflanzt Kartoffeln ein und hält die Töpfe bei einer Gewächshaus-

25

Temperatur von 18° C.

Nach sechs Wochen werden die Kartoffelwurzeln auf Zysten untersucht und der Wirkungsgrad des Wirkstoffs in % bestimmt. Der Wirkungsgrad ist 100 %, wenn der Befall vollständig vermieden wird, er ist 0 %, wenn der Befall genau so hoch ist wie bei den Kontrollpflanzen in unbehandeltem, aber in gleicher Weise verseuchtem Boden.

30

35

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 12.

Le A 23 753

0201852

Beispiel G

5

LD₁₀₀-Test

Testtiere: Blatta orientalis

Lösungsmittel: Aceton

10

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

15

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

25

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

30

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 3, 10, 11, 16, 25.

35

Le A 23 753

Beispiel H

5

LD₁₀₀-Test

Testtiere: Sitophilus granarius

Lösungsmittel: Aceton

10

2 Gewichtsteile Wirkstoff werden in 1000 Volumenteilen Lösungsmittel aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird mit weiterem Lösungsmittel auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt.

15

2,5 ml Wirkstofflösung werden in eine Petrischale pipettiert. Auf dem Boden der Petrischale befindet sich ein Filterpapier mit einem Durchmesser von etwa 9,5 cm. Die Petrischale bleibt so lange offen stehen, bis das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Je nach Konzentration der Wirkstofflösung ist die Menge Wirkstoff pro m² Filterpapier verschieden hoch. Anschließend gibt man die angegebene Anzahl der Testtiere in die Petrischale und bedeckt sie mit einem Glasdeckel.

25

Der Zustand der Testtiere wird 3 Tage nach Ansetzen der Versuche kontrolliert. Bestimmt wird die Abtötung in %. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Testtiere abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Testtiere abgetötet wurden.

30

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 3, 10, 11, 12, 16, 17, 18, 24, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 49, 61.

35

Beispiel I

5

Test mit *Lucilia cuprina* Larven (OP-res. Goondiwindi-Stamm)

0

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethyl-
ether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykol-
ether

5

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittelgemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

0

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Teströhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

5

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 5, 10, 11, 12, 22, 23, 25, 27, 29, 30, 35, 36, 37, 38, 39, 66, 67.

0

5

Le A 23 753

Beispiel K

5

Test mit *Boophilus microplus* resistent/OP-resistenter
Biarra-Stamm

10

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethyl-
ether
35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykoether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben
Gewichtsteilen des oben angegebenen Lösungsmittel-Ge-
misches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit
Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20

10 adulte *Boophilus microplus* res. werden in die zu
testende Wirkstoffzubereitung 1 Minute getaucht. Nach
Überführung in Plastikbecher und Aufbewahrung in einem
klimatisierten Raum wird der Abtötungsgrad bestimmt.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem
Stand der Technik: 5, 10, 11, 12, 23, 25, 27, 36, 37, 38,
39, 66, 67.

30

35

0201852

Beispiel L

5

Facefly-Test (*Musca autumnalis*)

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethyl-
ether

10

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykolether

15

Zwecks Herstellung einer geeigneten Formulierung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Teilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Emulsionskonzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

20

10 adulte Faceflies (*Musca autumnalis*) werden in Petrischalen gebracht, die Filterpapierscheiben entsprechender Größe enthalten, die einen Tag vor Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzubereitung durchtränkt wurden. Nach 3 Stunden wird der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100 % bedeuten, daß alle und 0 %, daß keine Fliegen abgetötet worden sind.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem Stand der Technik: 22, 25, 35, 36, 38.

30

35

Le A 23 753

Beispiel M

5

Test mit *Psoroptes ovis*

Lösungsmittel: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethyl-
ether

10

35 Gewichtsteile Nonylphenolpolyglykol-
ether

15

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben
Gewichtsteilen den oben angegebenen Lösungsmittel-Ge-
mischtes und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit
Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20

Etwa 10-25 *Psoroptes ovis* werden in 1 ml der zu testenden
Wirkstoffzubereitung gebracht, die in Tablettenester
einer Tiefziehverpackung pipettiert wurden. Nach 24
Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem
Stand der Technik: 25, 35, 38, 66, 67.

30

35

0201852

Beispiel N

5

Test mit parasitierenden, adulten Stechfliegen
(Stomoxys calcitrans)

Lösungsmittel: Cremophor

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung
vermischt man die betreffende aktive Substanz mit dem
angegebenen Lösungsmittel im Verhältnis 1:2 und verdünnt
das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

15

10 adulte Stechfliegen (Stomoxys calcitrans) werden in
Petrischalen, die Sandwiches enthalten, die einen Tag vor
Versuchsbeginn mit 1 ml der zu testenden Wirkstoffzube-
ereitung durchtränkt wurden, gebracht. Nach 3 Stunden wird
der Abtötungsgrad in Prozent bestimmt, wobei 100 % be-
deuten, daß alle und 0 %, daß keine Fliege abgetötet
worden sind.

20

25

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der
Herstellungsbeispiele überlegene Wirkung gegenüber dem
Stand der Technik: 66, 67.

30

35

Le A 23753

5 Beispiel F

Nematoden in vitro Test

10 Geprüft wird die Abtötung und Hemmung der Vermehrung des Nematoden *Caenorhabditis elegans* in flüssigem Medium in Gegenwart von Bakterien (*E. coli*), die den Nematoden als Nahrung dienen.

15 Die zu prüfenden Substanzen werden den Kulturen zugesetzt und die resultierende Beeinträchtigung der Vermehrung als nematizide Wirkung ausgewertet. Angegeben wird die Konzentration, die die Vermehrung verhindert.

20 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele eine mindestens 95 %ige Hemmung der Vermehrung des Nematoden *C. elegans*

- bei einer Konzentration von ≤ 100 $\mu\text{g/ml}$: 5, 7, 8, 10, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 23, 25, 27, 28, 29, 41
- 25 - bei einer Konzentration von ≤ 10 $\mu\text{g/ml}$: 30, 36, 40.

30

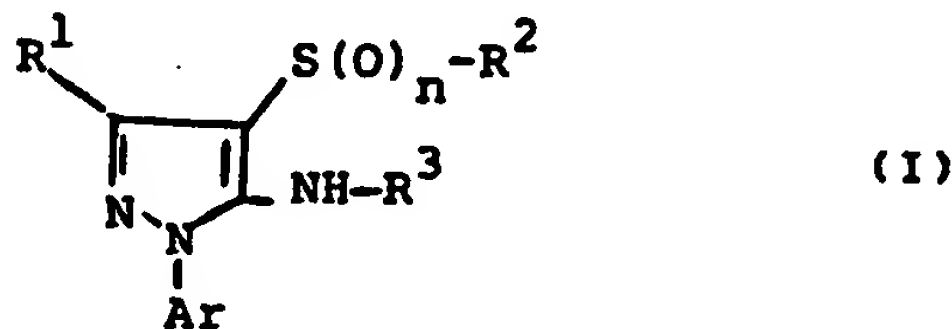
35

Patentanspruch

5

1. Insektizide, akarizide und nematizide Mittel,
gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem
5-Aminopyrazol der allgemeinen Formel (I)

10



15

in welcher

R^1 für Wasserstoff, Alkyl oder Halogenalkyl steht,

20

R^2 für Alkyl, Halogenalkyl, für gegebenenfalls substituier-
tes Aralkyl oder für gegebenenfalls substituier-
tes Aryl steht,

25

R^3 für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest $-\text{C}-\text{R}^4$

$\begin{array}{c} | \\ \text{X} \end{array}$

steht,

30

Ar für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl
oder Pyridyl steht, und

n für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht,

35

wobei

5

X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

10

15

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Halogenalkyl, Alkoxalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht.

20

2. Insektizide, akarizide und nematizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I

25

R¹ für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen oder für Wasserstoff steht,

30

R² für jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Halogenalkyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und gegebenenfalls 1 bis 17 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen steht oder für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach,

35

5 gleich oder verschieden ubstiutiertes Phenyl-
alkyl od r Phenyl mit gegeb nenfalls 1 bis 4
Kohlenstoffatomen im geradkettigen oder ver-
zweigten Alkylteil steht, wobei als Phenylsub-
stituenten jeweils in Frage kommen: Halogen,
10 Cyano, Nitro, jeweils geradkettiges oder ver-
zweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsul-
finyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkyl, Halogen-
alkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsufinyl
oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 4
Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen
15 und gegebenenfalls 1 bis 9 gleichen oder ver-
schiedenen Halogenatomen,

R^3 für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes
Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für
20 einen Rest $-C-R^4$ steht,



25 wobei

X für Sauerstoff oder Schwefel steht, und

R^4 für Wasserstoff, für jeweils geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy-
30 alkyl, Alkylthioalkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkyl-
amino, Dialkylamino oder Halogenalkyl mit
jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den
einzelnen Alkylteilen und im Fall des Halogen-
alkyl mit bis zu 9 gleichen oder verschiedenen
35 Halogenatomen, außerdem für gegebenenfalls ein-

5 fach oder mehrfach, gleich oder verschieden
durch Halogen, niedere Alkyl oder niedere
Halogenalkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis
7 Kohlenstoffatomen, sowie für jeweils gege-
benenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder
10 verschieden substituiertes Phenyl, Phenoxy,
Phenylthio oder Phenylamino steht, wobei als
Phenylsubstituenten die bei R^2 genannten in
Frage kommen,

15 Ar für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehr-
fach, gleich oder verschieden substituiertes
Phenyl, 2-Pyridyl, 3-Pyridyl oder 4-Pyridyl
steht, wobei als Substituenten in Frage kommen:
Cyano, Nitro, Halogen, jeweils geradkettiges
oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy oder Alkoxy-
20 carbonyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen
außerdem jeweils geradkettiges oder verzweigtes
Halogenalkyl oder Halogenalkoxy mit jeweils bis
zu 4 Kohlenstoffatomen und bis zu 9 gleichen
oder verschiedenen Halogenatomen oder ein Rest
25 $-S(O)_m-R^5$

wobei

30 R^5 für Amino, sowie für jeweils geradkettiges oder
verzweigtes Alkyl, Alkylamino, Dialkylamino oder
Halogenalkyl mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoff-
atomen in den einzelnen Alkylteilen und im Fall
des Halogenalkyl mit bis zu 9 gleichen oder ver-
35 schiedenen Halogenatomen steht,

m für ine Zahl 0, 1 oder 2 steht und

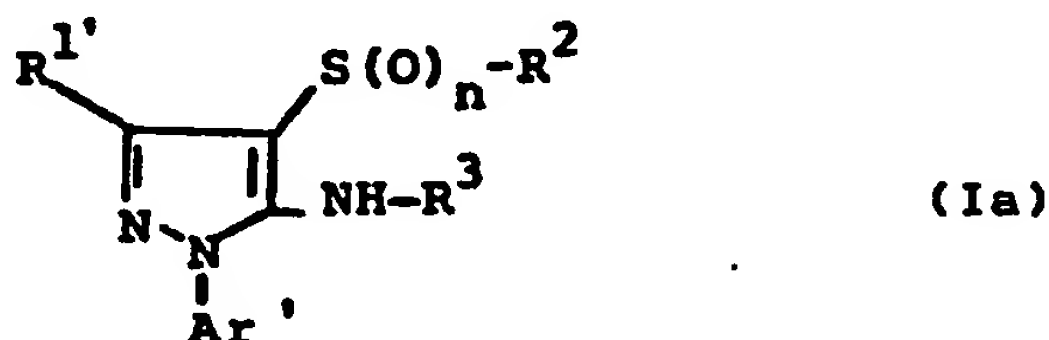
n ebenfalls für eine Zahl 0, 1 oder 2 steht.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Aminopyrazole der Formel (I) auf Insekten, Spinnentieren und Nematoden und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.

4. Verwendung von 5-Aminopyrazolen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren und Nematoden.

5. Verfahren zur Herstellung von insektiziden, akariziden und nematiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 5-Aminopyrazole gemäß Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

6. 5-Aminopyrazole der allgemeinen Formel



in welcher

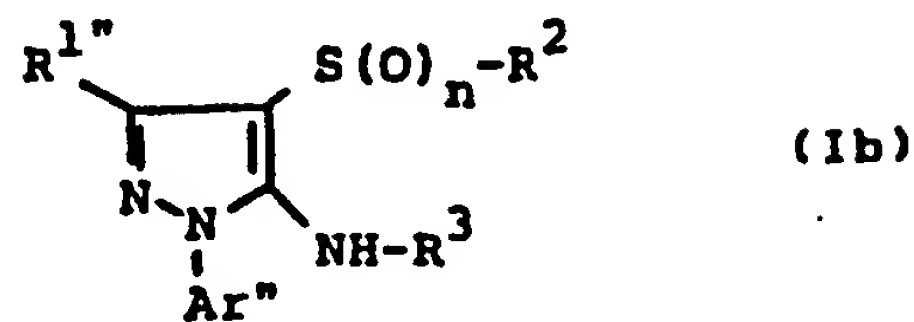
$R^{1'}$ für Alkyl oder Halogenalkyl steht

- 5 Ar' für substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls substituiertes Pyridyl steht,
- 10 R² für Alkyl, Halogenalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,
- 10 n für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht,
- 15 R³ für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest $\begin{array}{c} -C-R^4 \\ || \\ X \end{array}$ steht,
- 15 wobei
- 20 X für Sauerstoff oder Schwefel steht und
- 20 R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy, Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Arylthio, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für gegebenenfalls substituiertes Arylamino steht,
- 25 wobei R² nur dann für s-Butyl steht, wenn nicht gleichzeitig R¹ für Methyl, R³ für Wasserstoff, n für 0 und Ar für einfach oder zweifach durch Chlor substituiertes Phenyl steht.
- 30 wobei R² nur dann für s-Butyl steht, wenn nicht gleichzeitig R¹ für Methyl, R³ für Wasserstoff, n für 0 und Ar für einfach oder zweifach durch Chlor substituiertes Phenyl steht.
- 35

7. 5-Aminopyrazole der allgemeinen Formel

5

10



in welcher

15

 $R^{1''}$ für Wasserstoff steht,

Ar'' für gegebenenfalls substituiertes 2-Pyridyl,
3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht,

20

R^2 für Alkyl, Halogenalkyl, für gegebenenfalls
substituiertes Aralkyl oder für gegebenenfalls
substituiertes Aryl steht,

 n für eine ganze Zahl 0, 1 oder 2 steht, R^3 für Wasserstoff, Alkyl oder einen Rest $-C-R^4$

25



wobei X für Sauerstoff oder Schwefel steht und

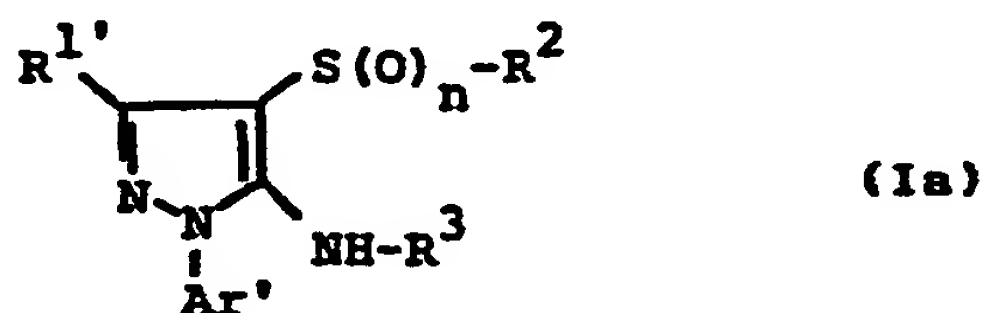
30

R^4 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl,
Halogenalkyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, für
gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, für
gegebenenfalls substituiertes Aryl, für Alkoxy,
Alkylthio, für gegebenenfalls substituiertes

35

Aryloxy, für gegebenenfalls substituiertes Aryl-
thio, für Alkylamino, für Dialkylamino oder für
gegebenenfalls substituiertes Arvlamino steht.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel
(Ia)



in welcher

$R^{1'}$ für Alkyl oder Halogenalkyl steht

Ar' für substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls substituiertes Pyridyl steht und

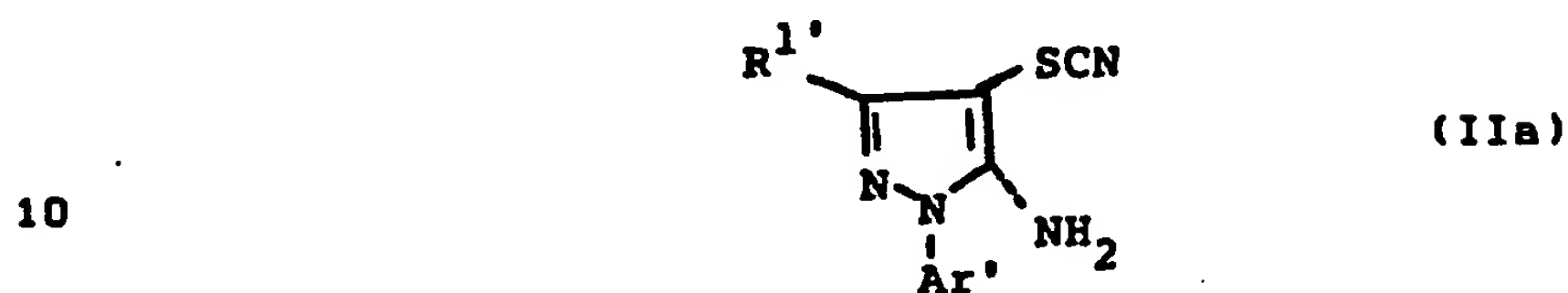
R^2 , R^3 und n die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

wobei R^2 nur dann für *n*-Butyl steht, wenn nicht gleichzeitig R^1 für Methyl, R^3 für Wasserstoff, n für 0 und Ar für einfach oder zweifach durch Chlor substituiertes Phenyl steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man

0201852

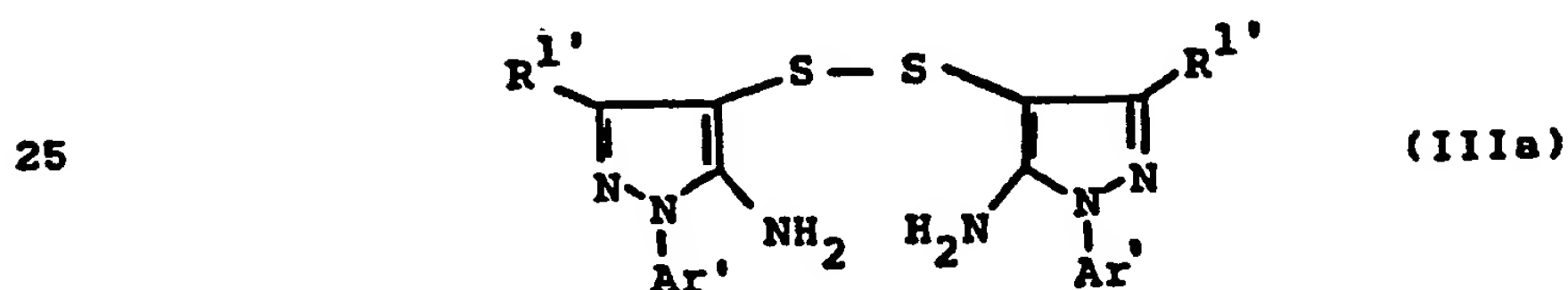
- 5 (a) (α) 4-Thi cyanat -5-aminopyraz 1 der allge-
meinen Formel (IIa),



- 15 in welcher
R^{1'} und Ar' die oben angegebene Bedeutung
haben,

oder

- 20 (a) (β) Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel
(IIIa),



- 30 in welcher
R^{1'} und Ar' die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Halogeniden der Formel (IV)

35

R^2 -Hal

(IV)

5

in welcher

 R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

10

Hal für Halogen steht,

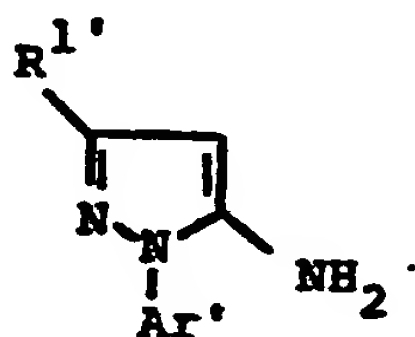
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
sowie in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels
und in Gegenwart einer Base umgesetzt,

15

oder daß man

(b) 4-unsubstituierte 5-Amino-pyrazole der Formel
(Va),

20



(Va)

25

in welcher

$R^{1'}$ und Ar' die oben angegebenen Bedeutungen
mit Sulfenylhalogeniden der Formel (VI),

30

 R^2 -S-Hal'

(VI)

in welcher

35

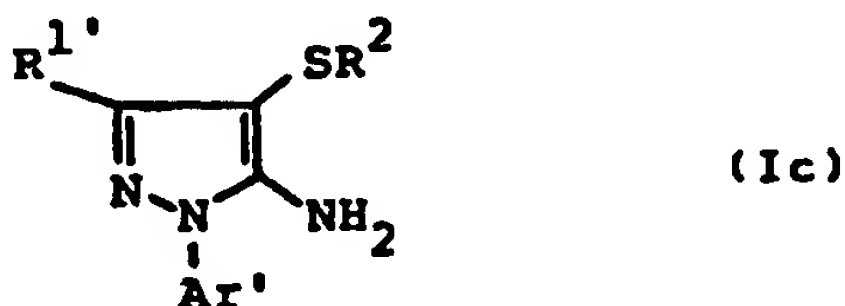
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal' für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinde-
mittels umgesetzt,

oder daß man

(c) die nach Verfahren (a- α), (a- β) oder (b) er-
hältlichen 4-substituierten 5-Amino-pyrazole der
Formel (Ic),



in welcher

R^1 , R^2 und Ar die oben angegebene Bedeutung
haben

in allgemein üblicher Weise mit Acylierungs-
mitteln oder Alkylierungsmitteln der Formel
(VII)



in welcher

5



R^6 für Alkyl oder einen Rest $-C-R^4$ steht,
wobei X und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben und

10

A für eine elektronenziehende Abgangsgruppe steht,

15

oder mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VIII)



in welcher

20

R^7 für Alkyl oder für ein gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

X die oben angegebene Bedeutung hat,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels am Stickstoff der Aminogruppe in 5-Stellung des Pyrazolringes alkyliert bzw. acyliert,

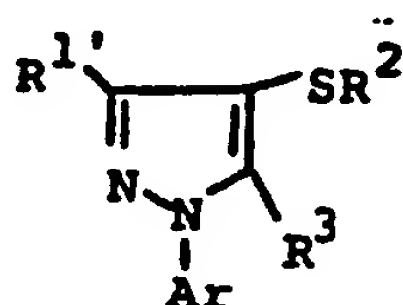
30

oder daß man

35

5 (d) di nach Verfahren (a-α), (a-β), (b) oder (c)
erhältlichen 5-Aminopyrazole der Formel (Id),

10



(Id)

in welcher

15

R^1 , R^2 , R^3 und Ar die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln der Formel (IX),

20



(IX)

in welcher

25

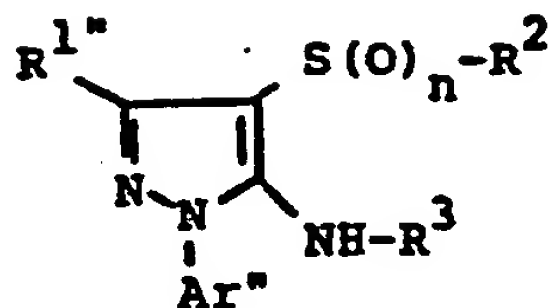
R für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkanoyl oder Aroyl steht,

30

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators sowie
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
am Schwefel der Sulfenylgruppe in 4-Position des
Pyrazolringes oxidiert.

35

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel
(Ib)



(Ib)

in welcher

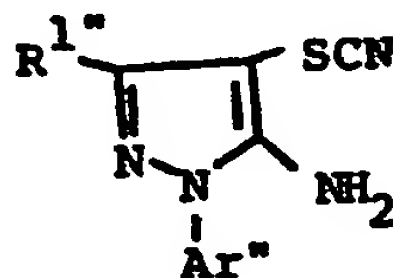
$R^{1''}$ für Wasserstoff steht,

Ar'' für gegebenenfalls substituiertes 2-Pyridyl,
3-Pyridyl oder 4-Pyridyl steht und

R^2 , R^3 und n die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung
besitzen,

dadurch gekennzeichnet, daß man

(e-α) 4-Thiocyanato-5-aminopyrazole der allgemeinen
Formel (IIb),



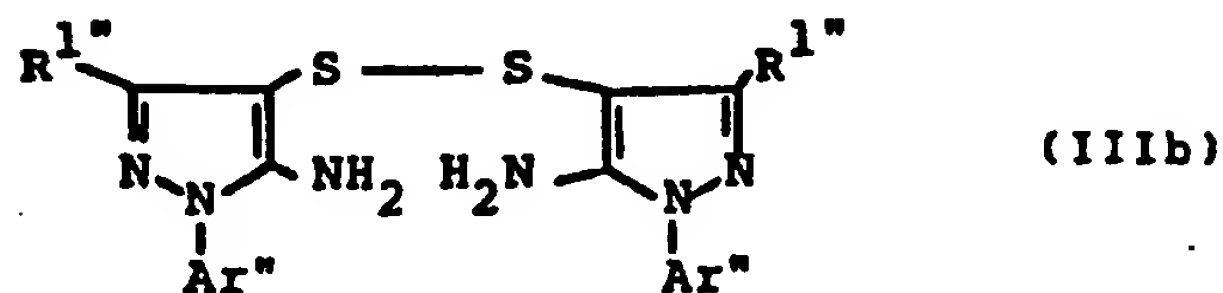
(IIb)

in welcher

$R^{1''}$ und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

oder

(e-β) Bis-(pyrazolyl)-disulfide der Formel (IIIb),



in welcher

$\text{R}^{1''}$ und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Halogeniden der Formel (IV),



in welcher

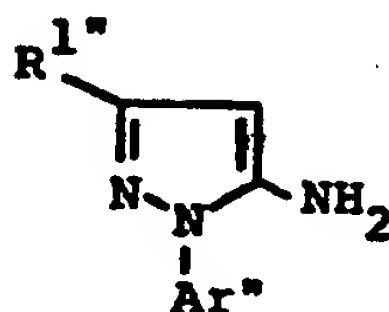
R^2 die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels sowie in Gegenwart eines geeigneten Reduktionsmittels und in Gegenwart einer Base umgesetzt,

oder daß man

(f) 4-unsubstituierte 5-Amino-pyrazole der Formel
(Vb)



(Vb)

in welcher

R^{1''} und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Sulfonylhalogeniden der Formel (VI),



(VI)

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal' für Halogen steht,

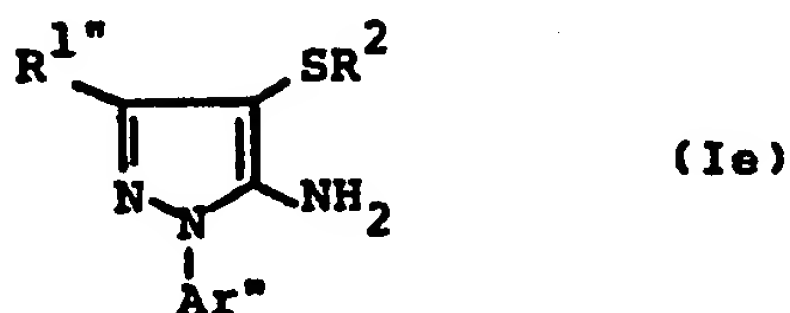
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinde-
mittels umgesetzt,

oder daß man

5

(g) die nach Verfahren (e-α), (e-β) oder (f) erhältlichen 4-substituierten 5-Amino-pyrazole der Formel (Ie),

10



15

in welcher

$R^{1''}$, R^2 und Ar'' die oben angegebene Bedeutung haben,

20

in allgemein üblicher Weise mit Acylierungsmitteln oder Alylierungsmitteln der Formel (VII)

25

$R^6\text{-A}$

(VII)

in welcher

30

X
||

R^6 für Akyl oder einen Rest $-\text{C}-R^4$ steht, und wobei X und R^4 die oben angegebene Bedeutung haben,

35

und

5

A für eine elektronenziehende Abgangsgruppe steht,

oder mit Iso(thio)cyanaten der Formel (VIII)

10



in welcher

15

R^7 für Alkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, und

X die oben angegebene Bedeutung hat,

20

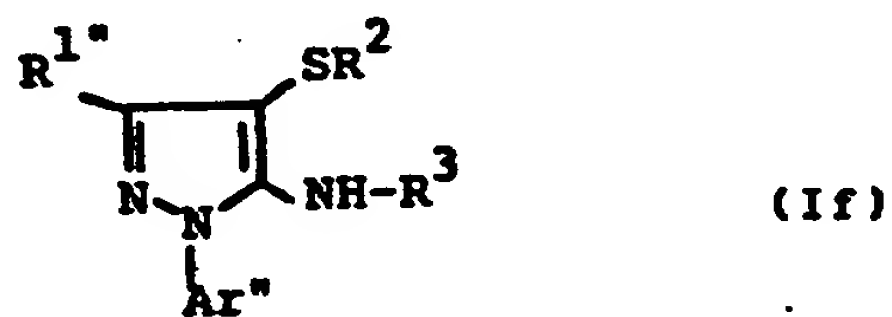
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels am Stickstoff der Aminogruppe in 5-Stellung des Pyrazolringes alkyliert bzw. acyliert,

oder daß man

25

(h) die nach Verfahren (e- α), (e- β), (f) oder (g) erhältlichen 5-Aminopyrazole der Formel (If),

30



35

in welcher

5

R^1 ", R^2 , R^3 und Ar " die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Oxidationsmitteln der Formel (IX),

10

$R-O-OH$

(IX)

in welcher

15

R für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkanoyl oder Aroyl steht,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels.
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators sowie
gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels
am Schwefel der Sulfonylgruppe in 4-Position des
Pyrazolringes oxidiert.

25

30

35